



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 17 959 T2 2005.06.30

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 942 042 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 17 959.9

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 104 756.4

(96) Europäischer Anmeldetag: 10.03.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 15.09.1999

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 16.06.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 30.06.2005

(51) Int Cl.⁷: C08L 9/06

B60C 1/00, C08F 236/10, C08F 2/22

(30) Unionspriorität:

113663 P	11.03.1998	US
79789 P	28.03.1998	US
104755 P	19.10.1998	US
109530 P	23.11.1998	US
117305 P	26.01.1999	US
120024 P	13.02.1999	US

(74) Vertreter:

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803
München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

Colvin, Howard Allen, Tallmadge, Ohio 44278, US;
Senyek, Michael Leslie, Tallmadge, Ohio 44278,
US

(73) Patentinhaber:

The Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, Ohio, US

(54) Bezeichnung: In Emulsion hergestellter Styrene-Butadien-Kautschuk

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 eingelebt, 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] Eine große Vielfalt an Kautschuk-Produkten wird mit Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) hergestellt. Zum Beispiel werden große Mengen von SBR bei der Herstellung von Reifen für Automobile, Lastwagen, Flugzeuge und andere Fahrzeugarten eingesetzt. SBR wird gewöhnlich bei der Herstellung von Reifen eingesetzt, da er im Allgemeinen die Traktionseigenschaften gegenüber Polybutadien-Kautschuk verbessert.

[0002] SBR kann entweder durch Lösungs- oder Emulsionspolymerisationstechniken hergestellt werden. Durch Emulsionspolymerisation hergestellter SBR (Emulsions-SBR) zeigt im Allgemeinen bessere Traktioneigenschaften in Reifenlaufflächen-Compounds. Aber durch Lösungspolymerisation hergestellter SBR (Lösungs-SBR) zeigt typischerweise einen sehr viel besseren Rollwiderstand und ein sehr viel besseres Laufflächenverschleißverhalten in Reifenlaufflächen. Deswegen wird Lösungs-SBR gegenüber Emulsions-SBR häufig als bevorzugt angesehen und verkauft sich derzeit gegenüber Emulsions-SBR mit einem Aufgeld.

[0003] Bei der Synthese von SBR durch Lösungs-Polymerisationstechniken wird ein organisches Lösungsmittel verwendet, das in der Lage ist, die Monomere (1,3-Butadien und Styrol), SBR und den Polymerisationskatalysator oder Initiator zu lösen. Mit dem Fortschritt der Polymerisation wird eine Lösung von SBR in dem Lösungsmittel gebildet. Diese Polymerlösung wird manchmal als "Polymer-Kautschuklösung" bezeichnet. Der SBR wird anschließend aus der Polymer-Kautschuklösung gewonnen und kann dann als Trockenkautschuk in den gewünschten Anwendungen eingesetzt werden, wie z.B. bei der Formulierung von Reifenlaufflächen.

[0004] Typische bei der Synthese von SBR verwendete Emulsionssysteme enthalten Wasser, einen Emulgator (Seife), einen Radikalbildner, Styrol-Monomer und 1,3-Butadien-Monomer. In radikalischen Emulsionspolymerisationssystemen können Radikale z.B. durch die Zersetzung von Peroxiden oder Peroxydisulfiden gebildet werden.

[0005] Üblicherweise eingesetzte Initiatoren beinhalten tert.-Butylhydroperoxid, Pinanhydroperoxid, p-Menthahydroperoxid, Kaliumperoxodisulfat ($K_2S_2O_8$), Benzoylperoxid, Cumolhydroperoxid und Azobisisobutyronitril (AIBN). Diese Verbindungen sind thermisch instabil und zersetzen sich mit mäßiger Geschwindigkeit unter Freigabe von Radikalen. Die Kombination von Kaliumperoxodisulfat mit einem Mercaptan, wie Dodecylmercaptan, wird gewöhnlich verwendet, um Butadien und SBR zu polymerisieren. In Warmrezepturen besitzt das Mercaptan die zweifache Funktion, durch Reaktion mit dem Peroxodisulfat Radikale zu liefern und auch das Molekulargewicht des Polymers zu begrenzen, indem es mit einer wachsenden Kette reagiert, um diese zu beenden und das Wachstum einer anderen Kette einzuleiten. Diese Verwendung von Mercaptan als Kettenübertragungsmittel oder Regler ist von großer wirtschaftlicher Bedeutung bei der Herstellung von SBR in Emulsion, da es ermöglicht wird, die Zähigkeit des Kautschuks zu steuern, die andernfalls die Verarbeitbarkeit im Werk einschränken kann.

[0006] Eine herkömmliche Polymerisationsrezeptur, auf die man sich für die industrielle Verwendung geeinigt hat, ist als "wechselseitig wirkende", "Standard-", "GR-S-" oder "Warm-"Rezeptur bekannt. Diese Standard-Polymerisationsrezeptur enthält die folgenden Bestandteile (bezogen auf Gewichtsteile): 75,0 Teile 1,3-Butadien, 25 Teile Styrol, 0,5 Teile n-Dodecylmercaptan, 0,3 Teile Kaliumperoxodisulfat, 5,0 Teile Seifenflocken und 180,0 Teile Wasser.

[0007] Wenn diese Standardrezeptur in Verbindung mit einer Polymerisationstemperatur von 50°C verwendet wird, beträgt die Polymer-Umsatzrate 5 bis 6% pro Stunde. Die Polymerisation wird bei 70 bis 75% Umsatz abgebrochen, da hohe Umsätze wahrscheinlich aufgrund von Vernetzung in dem Latexteilchen unter Bildung von Mikrogel oder stark verzweigten Strukturen Polymere mit minderwertigen physikalischen Eigenschaften zur Folge hat. Der Abbruch erfolgt durch Zugabe eines "Abstoppmittels", wie z.B. Hydrochinon (etwa 0,1 Gewichtsteile), welches mit Radikalen und Oxidationsmitteln rasch reagiert. Somit zerstört das Abstoppmittel jeglichen verbleibenden Initiator und reagiert auch mit Polymer-Radikalen, um die Bildung neuer Ketten zu verhindern. Die nicht umgesetzten Monomere werden dann entfernt; zuerst das Butadien durch Flash-Destillation bei Atmosphärendruck und anschließend verminderter Druck und dann das Styrol durch Wasserdampfdestillation in einer Kolonne.

[0008] Eine Dispersion eines Antioxidationsmittels wird typischerweise zugegeben (1,25 Teile), um den SBR vor Oxidation zu schützen. Der Latex kann dann durch Zugabe von Kochsalzlösung teilweise koaguliert (aufgerahmt) werden und dann mit verdünnter Schwefelsäure oder Aluminiumsulfat vollständig koaguliert werden. Die koagulierte krümelige Masse wird dann gewaschen, getrocknet und für den Transport zu Ballen gepresst. Eine der ersten wesentlichen Verbesserungen des grundlegenden Verfahrens war der Übergang zu kontinu-

ierlicher Verarbeitung. Bei einem derartigen kontinuierlichen Verfahren werden Styrol, Butadien, die Seife, der Initiator und der Aktivator (ein Hilfsinitiator) kontinuierlich von Lagerbehältern mit einer solchen Rate in und durch eine Reihe bei der geeigneten Temperatur gehaltener Rührreaktoren gepumpt, dass der gewünschte Umsatzgrad an der Austrittsöffnung des letzten Reaktors erreicht wird. Dann wird das Abstoppmittel zugegeben, der Latex durch die Zufuhr von Wasserdampf erwärmt und das nicht umgesetzte Butadien abgedampft. Überschüssiges Styrol wird dann mit Wasserdampf gestrippt und der Latex wird, oft durch Mischen mit Öl, Aufrahmen, Koagulieren, Trocknen und Pressen zu Ballen, verarbeitet.

[0009] Weitere Einzelheiten zu SBR und der "Standardrezeptur" sind in The Vanderbilt Rubber Handbook, George G. Winspear (Hrsg.), R. T. Vanderbilt Company, Inc. (1968) auf den Seiten 34-57 zu finden.

[0010] Das US-Patent 5583173 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Styrol-Butadien-Kautschuklatex, welches umfasst (1) Einführen von Wasser, eines Seifensystems, eines Radikalbildners, von 1,3-Butadien-Monomer und Styrol-Monomer in eine erste Polymerisationszone; (2) Copolymerisieren des 1,3-Butadien-Monomers und des Styrol-Monomers in der ersten Polymerisationszone bis zu einem Monomerumsatz im Bereich von etwa 15% bis 40%, um ein Polymerisationsmedium mit geringem Umsatz herzustellen; (3) Einführen des Polymerisationsmediums mit geringem Umsatz in eine zweite Polymerisationszone; (4) Einführen einer zusätzlichen Menge an 1,3-Butadien-Monomer und einer zusätzlichen Menge an Styrol-Monomer in die zweite Polymerisationszone; (5) fortgesetztes Copolymerisieren, bis ein Monomerumsatz von mindestens etwa 50% erreicht ist, um den Styrol-Butadien-Kautschuklatex herzustellen. Dieses Verfahren wird manchmal als FIM-Verfahren (Feed-Injection-Monomer) bezeichnet.

[0011] Durch Verwendung des im US-Patent 5583173 offenbarten Verfahrens kann die zur Herstellung von Styrol-Butadien-Kautschuk durch Emulsionspolymerisation erforderliche Seifenmenge um mehr als 30% verringert werden. Dies ist vorteilhaft, da es die Kosten senkt und im Hinblick auf die Umwelt attraktiv ist. Das US-Patent 5583173 gibt auch an, dass der Styrol-Butadien-Kautschuk, der durch das dort beschriebene Verfahren hergestellt wird, insofern Vorteile bietet, als er geringere Mengen an Seifenrückstand enthält. Dies verringert die Fettsäure-Ausblüheigenschaften in den Endprodukten, wie den Reifen, und vereinfacht die Haftung von Lagen aneinander während der Reifenkonfektionierung.

[0012] EP-A-751181 offenbart eine Kautschukzusammensetzung umfassend eine hochmolekulare Polymerkomponente ausgewählt aus Polybutadien und SBR und einer niedermolekularen Polymerkomponente ausgewählt aus Polybutadien und SBR. Sowohl der hochmolekulare SBR als auch der niedermolekulare SBR enthalten gebundenes Styrol in einer Menge von nicht mehr als 30 Gew.-%.

[0013] Diese Erfindung offenbart ein Verfahren zur starken Verbesserung der physikalischen Eigenschaften von Emulsions-SBR. Tatsächlich kann der Emulsions-SBR der Erfindung bei der Herstellung von Reifenlaufflächen-Formulierungen eingesetzt werden, die Traktions- und Rollwiderstand-Eigenschaften aufweisen, die denen ähnlich sind, die mit Lösungs-SBR gebildet werden, ohne dass das Laufflächenverschleißverhalten beeinträchtigt wird. Daher ist der Emulsions-SBR der Erfindung in vielen Gesichtspunkten dem Lösungs-SBR und dem herkömmlichen Emulsions-SBR bei der Verwendung in Reifenlaufflächen-Compounds überlegen. Dies liegt natürlich daran, dass der verbesserte Emulsions-SBR der Erfindung bei der Herstellung von Reifenlaufflächen-Compounds eingesetzt werden kann, die ein stark verbessertes Traktionsverhalten und einen stark verbesserten Rollwiderstand zeigen, während das Laufflächenverschleißverhalten beibehalten wird. Der Emulsions-SBR der Erfindung weist mit anderen Worten verbesserte Eigenschaften für den Einsatz in Reifenlaufflächen-Kautschukformulierungen auf.

[0014] Der verbesserte Emulsions-SBR der Erfindung wie in Anspruch 1 beansprucht kann hergestellt werden durch Mischen der Emulsion eines hochmolekularen SBR mit der Emulsion eines niedermolekularen SBR und Cokoagulieren der Latexmischung. Der verbesserte Emulsions-SBR der Erfindung wird bevorzugt hergestellt durch Mischen der Emulsion eines hochmolekularen SBR, der durch das FIM-Verfahren hergestellt ist, mit der Emulsion eines niedermolekularen SBR, der durch das FIM-Verfahren hergestellt ist, und Cokoagulieren der Latexmischung. Der hochmolekulare SBR besitzt typischerweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts, das im Bereich von etwa 200.000 bis 1.000.000 liegt, und ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts, das im Bereich von etwa 300.000 bis 2.000.000 liegt. Der niedermolekulare SBR besitzt typischerweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts, das im Bereich von etwa 20.000 bis 150.000 liegt, und ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts, das im Bereich von etwa 40.000 bis 280.000 liegt. Es ist wichtig, dass der hochmolekulare SBR einen Gehalt an gebundenem Styrol aufweist, der sich vom Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen SBR um mindestens 5 Prozentpunkte unterscheidet. Der hochmolekulare SBR besitzt typischerweise einen Gehalt an gebundenem Styrol, der sich vom Gehalt an gebundenem Styrol des niedermole-

kularen SBR um mindestens 10 Prozentpunkte, bevorzugt um mindestens 15 Prozentpunkte und am meisten bevorzugt um mindestens 20 Prozentpunkte unterscheidet.

[0015] Die Erfindung offenbart insbesondere eine Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung, welche umfasst (I) einen hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens etwa 300.000 und (II) einen niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von weniger als etwa 280.000, wobei das Verhältnis von hochmolekularem Styrol-Butadien-Kautschuk zu niedermolekularem Styrol-Butadien-Kautschuk im Bereich von etwa 80:20 bis etwa 25:75 liegt, wobei der Gehalt an gebundenem Styrol des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks sich vom Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks um mindestens 5 Prozentpunkte unterscheidet, wobei die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung hergestellt wird durch Koagulieren einer Mischung von einem Latex des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks und einem Latex des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks und wobei der Latex des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks und des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks durch ein Verfahren hergestellt werden, welches umfasst (1) das Zuführen von Wasser, einem Seifensystem, einem Radikalbildner, 1,3-Butadien-Monomer und Styrol-Monomer in eine erste Polymerisationszone, (2) das Copolymerisieren von 1,3-Butadien-Monomer und Styrol-Monomer in der ersten Polymerisationszone zu einem Monomerumsatz, der im Bereich von etwa 15% bis etwa 40% liegt, um ein Polymerisationsmedium mit geringem Umsatz herzustellen, (3) das Zuführen des Polymerisationsmediums mit geringem Umsatz in eine zweite Polymerisationszone, (4) das Zuführen einer zusätzlichen Menge von 1,3-Butadien-Monomer und einer zusätzlichen Menge von Styrol-Monomer in die zweite Polymerisationszone und (5) das Fortsetzen der Copolymerisation, bis ein Monomerumsatz von mindestens etwa 50% erreicht wird, um den Latex des Styrol-Butadien-Kautschuks herzustellen.

[0016] Die vorliegende Erfindung offenbart auch eine Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung, welche umfasst (I) einen hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts, das im Bereich von etwa 200.000 bis etwa 1.000.000 liegt, und (II) einen niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts, das im Bereich von etwa 20.000 bis etwa 150.000 liegt, wobei das Verhältnis von hochmolekularem Styrol-Butadien-Kautschuk zu niedermolekularem Styrol-Butadien-Kautschuk im Bereich von etwa 80:20 bis etwa 25:75 liegt, wobei der Gehalt an gebundenem Styrol des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks sich vom Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks um mindestens 5 Prozentpunkte unterscheidet, wobei die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung hergestellt wird durch Koagulieren einer Mischung von einem Latex des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks und einem Latex des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks und wobei der Latex des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks und des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks durch ein Verfahren hergestellt werden, welches umfasst (1) das Zuführen von Wasser, einem Seifensystem, einem Radikalbildner, 1,3-Butadien-Monomer und Styrol-Monomer in eine erste Polymerisationszone, (2) das Copolymerisieren von 1,3-Butadien-Monomer und Styrol-Monomer in der ersten Polymerisationszone zu einem Monomerumsatz, der im Bereich von etwa 15% bis etwa 40% liegt, um ein Polymerisationsmedium mit geringem Umsatz herzustellen, (3) das Zuführen des Polymerisationsmediums mit geringem Umsatz in eine zweite Polymerisationszone, (4) das Zuführen einer zusätzlichen Menge von 1,3-Butadien-Monomer und einer zusätzlichen Menge von Styrol-Monomer in die zweite Polymerisationszone und (5) das Fortsetzen der Copolymerisation, bis ein Monomerumsatz von mindestens etwa 50% erreicht wird, um den Latex des Styrol-Butadien-Kautschuks herzustellen.

[0017] Die vorliegende Erfindung offenbart ferner eine Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung, die Struktureinheiten umfasst, die von Styrol und 1,3-Butadien abgeleitet sind, wobei die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung ein Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt durch thermische Feld-Fluss-Fraktionierung, aufweist, das im Bereich von etwa 50.000 bis 150.000 liegt, und wobei der Styrol-Butadien-Kautschuk ein Verhältnis von Lichtstreuung zu Brechungsindex aufweist, das im Bereich von 1,8 bis 3,9 liegt.

[0018] Die vorliegende Erfindung offenbart ferner eine Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung, die Struktureinheiten umfasst, die von Styrol und 1,3-Butadien abgeleitet sind, wobei eine Kurve von log Frequenz gegen Speichermodul der Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung eine Kurve von log Frequenz gegen Verlustmodul der Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung bei einer Frequenz im Bereich von 0,001 Radian pro Sekunde bis 100 Radian pro Sekunde schneidet, wenn bei 120°C unter Verwendung paralleler Plattengeometrie im dynamischen Schwingungsfrequenzsweep des Styrol-Butadien-Kautschuks durchgeführt.

[0019] Die vorliegende Erfindung offenbart ferner eine Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung, die

Struktureinheiten umfasst, die von Styrol und 1,3-Butadien abgeleitet sind, wobei eine Kurve von log Frequenz gegen Speichermodul der Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung eine Kurve von log Frequenz gegen Verlustmodul der Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung bei einer Frequenz im Bereich von 0,001 Radian pro Sekunde bis 100 Radian pro Sekunde schneidet, wenn bei 120°C unter Verwendung paralleler Plattengeometrie im dynamischem Schwingungsfrequenzsweep des Styrol-Butadien-Kautschuks durchgeführt, wobei die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung ein Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt durch thermische Feld-Fluss-Faktionierung, aufweist, das im Bereich von etwa 50.000 bis 150.000 liegt, und wobei der Styrol-Butadien-Kautschuk ein Verhältnis von Lichtstreuung zu Brechungsindex aufweist, das im Bereich von 1,8 bis 3,9 liegt.

[0020] Die vorliegende Erfindung offenbart auch eine Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung, die hergestellt wird durch ein Verfahren, welches umfasst das Cokoagulieren einer Latexzusammensetzung, die umfasst (a) Wasser, (b) einen Emulgator, (c) einen hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens etwa 300.000 und (d) einen niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von weniger als etwa 280.000, wobei das Verhältnis des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks zum niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk im Bereich von etwa 80:20 bis etwa 25:75 liegt und wobei der Gehalt an gebundenem Styrol des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks sich vom Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks um mindestens 5 Prozentpunkte unterscheidet.

[0021] Die vorliegende Erfindung offenbart ferner eine Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung, die Struktureinheiten umfasst, die von Styrol und 1,3-Butadien abgeleitet sind, wobei der Styrol-Butadien-Kautschuk hergestellt wird durch Emulsionspolymerisation und wobei die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung einen tan delta bei 0°C aufweist, der im Bereich von 0,13 bis 0,19 liegt, und einen tan delta bei 60°C aufweist, der im Bereich von 0,06 bis 0,12 liegt, nachdem sie in einer Kautschukmischung vulkanisiert worden ist, die 70 Gew.-Teile des Styrol-Butadien-Kautschuks, 30 Gew.-Teile Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, 7,5 Gew.-Teile hocharomatiches Verarbeitungssöl, 70 Gew.-Teile Ruß N220, 2 Gew.-Teile Zinkoxid, 0,8 Gew.-Teile Paraffinwachs, 3 Gew.-Teile mikrokristallines Wachs, 1,15 Gew.-Teile para-Phenyldiamin-Antioxidationsmittel, 1,2 Gew.-Teile N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid, 0,3 Gew.-Teile Tetramethylthiuramdisulfid und 1,45 Gew.-Teile Schwefel enthält.

[0022] Die vorliegende Erfindung offenbart auch eine Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung, die Struktureinheiten umfasst, die von Styrol und 1,3-Butadien abgeleitet sind, wobei der Styrol-Butadien-Kautschuk hergestellt wird durch Emulsionspolymerisation und wobei die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung einen tan delta bei 0°C aufweist, der im Bereich von 0,18 bis 0,40 liegt, und einen tan delta bei 60°C aufweist, der im Bereich von 0,09 bis 0,16 liegt, nachdem sie in einer Kautschukmischung vulkanisiert worden ist, die 70 Gew.-Teile des Styrol-Butadien-Kautschuks, 30 Gew.-Teile Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, 7,5 Gew.-Teile hocharomatiches Verarbeitungssöl, 70 Gew.-Teile Ruß N220, 2 Gew.-Teile Zinkoxid, 0,8 Gew.-Teile Paraffinwachs, 3 Gew.-Teile mikrokristallines Wachs, 1,15 Gew.-Teile Wingstay® 100-Antioxidationsmittel, 1,2 Gew.-Teile N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid, 0,3 Gew.-Teile Tetramethylthiuramdisulfid und 1,45 Gew.-Teile Schwefel enthält.

[0023] Die vorliegende Erfindung offenbart ferner einen Reifen, welcher eine allgemein toroidale Karkasse mit einer Außenumfangslaufläche, zwei beabstandeten Wülsten, mindestens einer Lage, die sich von Wulst zu Wulst erstreckt, und Seitenwänden, die sich radial von der Lauffläche zu den Wülsten erstrecken und diese verbinden, umfasst, wobei die Lauffläche für den Bodenkontakt ausgelegt ist, wobei die Lauffläche eine Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung umfasst, die hergestellt wird durch ein Verfahren, welches umfasst das Koagulieren einer Latexzusammensetzung, die umfasst (a) Wasser, (b) einen Emulgator, (c) einen hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens etwa 300.000 und (d) einen niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von weniger als etwa 280.000, wobei das Verhältnis des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks zum niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk im Bereich von etwa 80:20 bis etwa 25:75 liegt und wobei der Gehalt an gebundenem Styrol des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks sich vom Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks um mindestens 5 Prozentpunkte unterscheidet.

[0024] Die vorliegende Erfindung offenbart ferner einen Reifen, welcher eine allgemein toroidale Karkasse mit einer Außenumfangslaufläche, zwei beabstandeten Wülsten, mindestens einer Lage, die sich von Wulst zu Wulst erstreckt, und Seitenwänden, die sich radial von der Lauffläche zu den Wülsten erstrecken und diese verbinden, umfasst, wobei die Lauffläche für den Bodenkontakt ausgelegt ist, wobei die Lauffläche eine Emul-

sions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung umfasst, die Struktureinheiten umfasst, die von Styrol und 1,3-Butadien abgeleitet sind, wobei eine Kurve von log Frequenz gegen Speichermodul der Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung eine Kurve von log Frequenz gegen Verlustmodul der Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung bei einer Frequenz im Bereich von 0,001 Radian pro Sekunde bis 100 Radian pro Sekunde schneidet, wenn bei 120°C unter Verwendung paralleler Plattengeometrie im dynamischem Schwingungsfrequenzsweep des Styrol-Butadien-Kautschuks durchgeführt, wobei die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung ein Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt durch thermische Feld-Fluss-Faktionierung, aufweist, das im Bereich von etwa 50.000 bis 150.000 liegt, und wobei der Styrol-Butadien-Kautschuk ein Verhältnis von Lichtstreuung zu Brechungsindex aufweist, das im Bereich von 1,8 bis 3,9 liegt.

[0025] Die vorliegende Erfindung offenbart ferner einen Reifen, welcher eine allgemein toroidale Karkasse mit einer Außenumfangslaufläche, zwei beabstandeten Wülsten, mindestens einer Lage, die sich von Wulst zu Wulst erstreckt, und Seitenwänden, die sich radial von der Lauffläche zu den Wülsten erstrecken und diese verbinden, umfasst, wobei die Lauffläche für den Bodenkontakt ausgelegt ist, wobei die Lauffläche eine Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung umfasst, die Struktureinheiten umfasst, die von Styrol und 1,3-Butadien abgeleitet sind, wobei eine Kurve von log Frequenz gegen Speichermodul der Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung eine Kurve von log Frequenz gegen Verlustmodul der Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung bei einer Frequenz im Bereich von 0,001 Radian pro Sekunde bis 100 Radian pro Sekunde schneidet, wenn bei 120°C unter Verwendung paralleler Plattengeometrie im dynamischem Schwingungsfrequenzsweep des Styrol-Butadien-Kautschuks durchgeführt.

[0026] Die vorliegende Erfindung offenbart ferner einen Reifen, welcher eine allgemein toroidale Karkasse mit einer Außenumfangslaufläche, zwei beabstandeten Wülsten, mindestens einer Lage, die sich von Wulst zu Wulst erstreckt, und Seitenwänden, die sich radial von der Lauffläche zu den Wülsten erstrecken und diese verbinden, umfasst, wobei die Lauffläche für den Bodenkontakt ausgelegt ist, wobei die Lauffläche eine Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung umfasst, die hergestellt wird durch ein Verfahren, welches umfasst das Koagulieren einer Latexzusammensetzung, die umfasst (a) Wasser, (b) einen Emulgator, (c) einen hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens etwa 300.000 und (d) einen niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von weniger als etwa 280.000, wobei das Verhältnis des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks zum niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk im Bereich von etwa 80:20 bis etwa 25:75 liegt und wobei der Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks mindestens etwa 10 Gew.-% beträgt.

[0027] Die vorliegende Erfindung umfasst ferner eine Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung, die hergestellt wird durch ein Verfahren, welches umfasst das Koagulieren einer Latexzusammensetzung, die umfasst (a) Wasser, (b) einen Emulgator, (c) einen hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens etwa 300.000 und (d) einen niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von weniger als etwa 280.000, wobei das Verhältnis des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks zum niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk im Bereich von etwa 80:20 bis etwa 25:75 liegt und wobei der Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks mindestens etwa 10 Gew.-% beträgt.

[0028] Die Styrol-Butadien-Kautschuk der Erfindung wird hergestellt durch Synthese eines hochmolekularen SBR und eines niedermolekularen SBR durch radikalische Emulsionspolymerisation. Der Styrol-Butadien-Kautschuk der Erfindung wird bevorzugt durch Synthese eines hochmolekularen SBR und eines niedermolekularen SBR unter Verwendung des allgemeinen, im US-Patent 5583173 beschriebenen radikalischen Emulsionspolymerisationsverfahrens hergestellt. Dieses Polymerisationsverfahren ist als FIM-Verfahren (Feed-Injection-Monomer) bekannt. Der Latex des hochmolekularen SBR und der Latex des niedermolekularen SBR werden dann gemischt und cokoaguliert.

[0029] Das FIM-Verfahren wird durchgeführt, indem Styrol-Monomer, 1,3-Butadien-Monomer, Wasser, ein Radikalbildner und ein Seifensystem in eine erste Polymerisationszone gegeben werden, um ein wässriges Polymerisationsmedium zu bilden. Die erste Polymerisationszone ist normalerweise ein Reaktor oder eine Reihe von zwei oder mehr Reaktoren. Die Copolymerisation der Monomere wird durch den Radikalbildner gestartet. Diese Copolymerisationsreaktion führt zur Bildung eines Polymerisationsmediums mit geringem Umsatz.

[0030] Zu dem Zeitpunkt, zu welchem das Polymerisationsmedium mit einem geringen Umsatz einen Monomerumsatz im Bereich von etwa 15% bis etwa 40% erreicht, wird das Polymerisationsmedium mit geringem Umsatz in eine zweite Polymerisationszone gegeben. Bei der zweiten Polymerisationszone kann es sich um

einen Reaktor oder eine Reihe von zwei oder mehr Reaktoren handeln. In jedem Fall befindet sich die zweite Polymerisationszone nach der ersten Polymerisationszone. Das Polymerisationsmedium mit geringem Umsatz wird normalerweise bei einem Monomer-Umsatzgrad im Bereich von etwa 17% bis etwa 35% in die zweite Polymerisationszone gegeben. Noch vorteilhafter wird es bei einem Monomer-Umsatzgrad im Bereich von 20% bis 30% in die zweite Polymerisationszone eingeführt.

[0031] Zusätzliches Styrol-Monomer und Butadien-Monomer werden in die zweite Polymerisationszone gegeben. Normalerweise werden etwa 20% bis etwa 50% der Gesamtmenge des Styrol-Monomers und des 1,3-Butadien-Monomers in die zweite Polymerisationszone eingeführt (50% bis 80% aller Monomere werden in die erste Polymerisationszone eingeführt). Bevorzugt werden üblicherweise etwa 30 Gew.-% bis etwa 45 Gew.-% der Gesamtmenge der zugeführten Monomere in die zweite Polymerisationszone eingeführt (55% bis 70% aller zugegebenen Monomere werden in die erste Polymerisationszone eingeführt). Allgemein am meisten bevorzugt werden etwa 35 bis etwa 42 Gew.-% der Gesamtmenge an zugegebenen Monomeren in die zweite Polymerisationszone eingeführt (58 bis 65% aller zugegebenen Monomere werden in die erste Polymerisationszone eingeführt). Durch Aufteilen der Monomerbeschickung zwischen der ersten Polymerisationszone und der zweiten Polymerisationszone wird die zur Bereitstellung eines stabilen Latex erforderliche Gesamtmenge an Seife mindestens um etwa 30% verringert.

[0032] Man setzt die Copolymerisation in der zweiten Polymerisationszone fort, bis ein Monomerumsatz von mindestens 50% erreicht ist. Vorzugsweise setzt man die Copolymerisation fort, bis ein Gesamt-Monomerumsatz im Bereich von 50% bis 68% erreicht ist. Noch mehr bevorzugt setzt man die Copolymerisation in der zweiten Reaktionszone fort, bis ein Monomerumsatz von 58% bis 65% erreicht ist.

[0033] Bei der Synthese des SBR-Latex werden im Allgemeinen etwa 1 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% Styrol und etwa 50 Gew.-% bis etwa 99 Gew.-% 1,3-Butadien copolymerisiert. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass das Styrol im SBR durch verschiedene andere aromatische Vinylmonomere ersetzen werden kann. Zum Beispiel beinhalten einige veranschaulichende Beispiele für aromatische Vinylmonomere, die entsprechend dieser Erfindung Styrol ersetzen oder in Mischungen mit Styrol verwendet und mit 1,3-Butadien copolymerisiert werden können, 1-Vinylnaphthalin, 3-Methylstyrol, 4-Methylstyrol, 3,5-Diethylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-tert.-Butylstyrol, 2,4,6-Trimethylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 3-Methyl-5-n-hexylstyrol, 4-Phenylstyrol, 2-Ethyl-4-benzylstyrol, 3,5-Diphenylstyrol, 2,3,4,5-Tetraethylstyrol, 3-Ethyl-1-vinylnaphthalin, 6-Isopropyl-1-vinylnaphthalin, 6-Cyclohexyl-1-vinylnaphthalin, 7-Dodecyl-2-vinylnaphthalin, α -Methylstyrol usw. Der hochmolekulare SBR enthält typischerweise etwa 5 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% gebundenes Styrol und etwa 50 Gew.-% bis etwa 95 Gew.-% gebundenes Butadien. Es ist typischerweise bevorzugt, dass der hochmolekulare SBR etwa 20 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-% Styrol und etwa 70 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% 1,3-Butadien enthält. Es ist normalerweise am meisten bevorzugt, dass der hochmolekulare SBR etwa 22 Gew.-% bis etwa 28 Gew.-% Styrol und etwa 72 Gew.-% bis etwa 78 Gew.-% 1,3-Butadien enthält. Entsprechende Verhältnisse von Styrol-Monomer und Butadien-Monomer werden dementsprechend in die erste Polymerisationszone und die zweite Polymerisationszone eingeführt.

[0034] Der niedermolekulare SBR enthält normalerweise etwa 1 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% Styrol und etwa 50 Gew.-% bis etwa 99 Gew.-% 1,3-Butadien. In manchen Fällen, z.B. wenn ein niedriger Rollwiderstand und ein ausgezeichnetes Laufflächen-Verschleißverhalten gewünscht sind, ist es zweckmäßig, dass der niedermolekulare SBR eine relativ geringe Menge an Styrol enthält, die im Bereich von etwa 3 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-% liegt, wobei die Menge an 1,3-Butadien im SBR im Bereich von etwa 90 Gew.-% bis etwa 97 Gew.-% liegt. Sogar geringere Mengen an gebundenem Styrol können im niedermolekularen Polymer enthalten sein. Zum Beispiel kann das niedermolekulare kautschukartige Polymer 0 Gew.-% bis 3 Gew.-% gebundenes Styrol und 97 Gew.-% bis 100 Gew.-% gebundenes Butadien enthalten. Somit kann im extremsten Fall Polybutadien als eine der Polymerkomponenten der Mischung eingesetzt werden. In anderen Fällen, z.B. in Situationen, in denen ein gutes Traktionsverhalten gewünscht ist, wird ein sehr viel höherer Styrol-Gehalt in den niedermolekularen SBR eingebaut. In solchen Fällen ist es bevorzugt, dass der niedermolekulare SBR etwa 40 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% Styrol und etwa 50 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-% 1,3-Butadien enthält. Entsprechende Verhältnisse von Styrol-Monomer und Butadien-Monomer werden dementsprechend in die erste Polymerisationszone und die zweite Polymerisationszone eingeführt.

[0035] Es ist wichtig, dass der hochmolekulare SBR einen Gehalt an gebundenem Styrol aufweist, der sich vom Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen SBR um mindestens 5 Prozentpunkte unterscheidet. Der hochmolekulare SBR hat normalerweise einen Gehalt an gebundenem Styrol, der sich vom Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen SBR um 5 bis 40 Prozentpunkte unterscheidet. Der hochmolekulare SBR besitzt typischerweise einen Gehalt an gebundenem Styrol, der sich vom Gehalt an gebundenem

Styrol des niedermolekularen SBR um mindestens 10 Prozentpunkte unterscheidet. In den meisten Fällen besitzt der hochmolekulare SBR einen Gehalt an gebundenem Styrol, der sich vom Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen SBR um 10 bis 30 Prozentpunkte unterscheidet, wobei ein Unterschied von 15 bis 25 Prozentpunkten am typischsten ist. Es ist normalerweise bevorzugt, dass der hochmolekulare SBR einen Gehalt an gebundenem Styrol besitzt, der sich vom Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen SBR um mindestens 15 Prozentpunkte unterscheidet, wobei ein Unterschied von mindestens 20 Prozentpunkten am meisten bevorzugt ist.

[0036] Es sollte ersichtlich sein, dass entweder der hochmolekulare oder der niedermolekulare SBR den höheren Gehalt an gebundenem Styrol aufweisen kann. Der SBR in der Mischung mit dem höheren Gehalt an gebundenem Styrol kann mit anderen Worten entweder das niedermolekulare oder das hochmolekulare Polymer in der Mischung sein. Es sollte auch ersichtlich sein, dass Polybutadien (das 0% gebundenes Styrol enthält) als eines der Polymere in der Mischung verwendet werden kann. In solchen Fällen kann das Polybutadien entweder das hochmolekulare oder das niedermolekulare Polymer sein. Wenn Polybutadien als eines der kautschukartigen Polymere in der Mischung eingesetzt wird, besitzt der SBR in der Mischung typischerweise einen Gehalt an gebundenem Styrol von mindestens etwa 10 Gew.-%. In solchen Fällen besitzt der SBR in der Mischung bevorzugter einen Gehalt an gebundenem Styrol von mindestens etwa 15 Gew.-% und am meisten bevorzugt einen Gehalt an gebundenem Styrol von mindestens etwa 20 Gew.-%.

[0037] Praktisch jede Art von Radikalbildner kann verwendet werden, um derartige radikalische Emulsionspolymerisationen zu starten. Z.B. können Radikale erzeugende chemische Verbindungen, UV-Licht oder Strahlung verwendet werden. Um eine zufriedenstellende Polymerisationsgeschwindigkeit, Gleichmäßigkeit und eine steuerbare Polymerisation zu gewährleisten, werden im Allgemeinen Radikale erzeugende Chemikalien, die unter den Polymerisationsbedingungen in Wasser oder Öl löslich sind, mit guten Ergebnissen verwendet.

[0038] Einige repräsentative Beispiele für Radikalinitiatoren, die gewöhnlich verwendet werden, beinhalten die verschiedenen Peroxid-Verbindungen, wie z.B. Pinanhydroperoxid, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Benzoylperoxid, Wasserstoffperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Dicumylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, Decanoylperoxid, Laurylperoxid, Cumolhydroperoxid, p-Menthahydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Acetylacetoneperoxid, Dicetylperoxydicarbonat, tert.-Butylperoxyacetat, tert.-Butylperoxymaleinsäure, tert.-Butylperoxybenzoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid usw.; die verschiedenen Azoverbindungen, wie z.B. 2-tert.-Butylazo-2-cyanopropan, Dimethylazodiisobutyrat, Azodiisobutyronitril, 2-tert.-Butylazo-1-cyanocyclohexan usw.; die verschiedenen Alkylperketale, wie z.B. 2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)butan, Ethyl-3,3-bis(tert.-butylperoxy)butyrat, 1,1-Di-(tert.-butylperoxy)cyclohexan usw. Persulfat-Initiatoren, wie z.B. Kaliumpersulfat und Ammoniumpersulfat, sind in derartigen wässrigen Emulsionspolymerisationen von besonderem Nutzen.

[0039] Die verwendete Initiatormenge variiert mit dem gewünschten Molekulargewicht des zu synthetisierenden SBR. Höhere Molekulargewichte werden durch Verwendung geringerer Mengen des Initiators erzielt und niedrigere Molekulargewichte werden durch Verwendung größerer Mengen des Initiators erzielt. Meistens sind jedoch 0,005 bis 1 ThM (Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Monomer) des Initiators in der Reaktionsmischung enthalten. Im Fall von Metallpersulfat-Initiatoren werden gewöhnlich 0,1 bis 0,5 ThM des Initiators in dem Polymerisationsmedium verwendet. Das Molekulargewicht des hergestellten SBR ist natürlich auch abhängig von der Menge an Kettenübertragungsmittel, wie tert.-Dodecylmercaptan, die während der Polymerisation vorliegt. Zum Beispiel kann niedermolekularer SBR hergestellt werden, indem einfach die Konzentration an Kettenübertragungsmittel erhöht wird. Als ein spezielles Beispiel sei aufgeführt, dass bei der Herstellung von hochmolekularem SBR die verwendete Menge an tert.-Dodecylmercaptan im Bereich von etwa 0,125 ThM bis etwa 0,150 ThM liegen kann. Niedermolekularer SBR kann durch einfaches Erhöhen der Konzentration an tert.-Dodecylmercaptan, das während der Polymerisation vorliegt, hergestellt werden. Zum Beispiel führt die Anwesenheit von 0,38 ThM bis 0,40 ThM tert.-Dodecylmercaptan typischerweise zur Herstellung eines niedermolekularen SBR.

[0040] Sofern nicht anders angegeben, werden die Molekulargewichte durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Ein herkömmliches GPC-System sowohl mit Lichtstreuung (Wyatt Technologies Inc., Typ Mini DAWN) als auch mit unterschiedlichen Brechungsindices für den Nachweis wird verwendet. Die Proben werden durch ein Spritzenfilter mit einer Porengröße von 1,0 Mikron filtriert. In manchen Fällen werden die Zahlenmittel des Molekulargewichts durch Thermofeld-Fluss-Faktionierung bestimmt. Zahlenmittel des Molekulargewichts, die durch Thermofeld-Fluss-Faktionierung bestimmt werden, werden manchmal als M_{n3F} abgekürzt. Bei der Bestimmung von M_{n3F} wird ein Thermofeld-Fluss-Faktionierungs-System verwendet, das aus einem Typ T-100 Polymerfraktionator mit einem Typ T-005 Kanalspacer von FFFractionation, LLC (Salt Lake Ci-

ty, Utah), einem Typ 1047A Brechungsindex-Detektor von Hewlett Packard (Palo Alto, Kalifornien) und einem Typ DAWN-DSP-Laserphotometer-Detektor von Wyatt Technologies Corporation (Santa Barbara, Kalifornien) besteht. Beim Testverfahren wird entgastes Tetrahydrofuran als Trägerlösungsmittel verwendet, das durch das System mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 0,6 ml/min durchgepumpt wird. Die Kaltwandtemperatur in der Thermofeld-Fluss-Faktionierung wird durch eine FTS Systems Typ RC150 Kreislauf-Kühlvorrichtung gesteuert.

[0041] Die Polymer-Faktionierung wird unter Verwendung eines Power-Programmed-Verfahrens von FF-Fractionation, LLC, in dem Softwareprogramm TEMP erreicht. Die Programmbedingungen sind wie folgt: Delta T zu Beginn ist 60°C, die Äquilibrierungszeit beträgt 0,5 min, t1 ist 5,0 min, ta ist -6,0, die Haltezeit beträgt 30 min und delta T am Ende ist 0°C. Der Temperatursollwert für die Kaltwand-Kühlvorrichtung beträgt 25°C. Bei delta T zu Beginn von 60°C beträgt die Kaltwandtemperatur jedoch typischerweise etwa 40°C. Polymerproben werden in einem Lösungsmittel gelöst und dann unfiltriert in das Thermofeld-Fluss-Faktionierungs-System eingespritzt. Die eingespritzte Probenmenge beträgt typischerweise etwa 0,12 mg.

[0042] Die Rohdaten werden mit dem Softwareprogramm ASTRA von Wyatt Technologies Corporation Software gesammelt und verarbeitet. Der Zeitraum für die Datensammlung beträgt 25 min. Grundlinien für die Signale werden typischerweise von 1,5 min bis 25 min für die Lichtstreuungsdetektoren und von 1,5 min bis 20 min für den Brechungsindex-Detektor eingestellt. Für die Datenverarbeitung umfassen die eingesetzten DAWN-Lichtstreuungsdetektoren 5 bis 16 (entspricht Winkeln von 39° bis 139° in THF). Die Winkelabhängigkeit der Lichtstreuung wird unter Verwendung einer Gleichung erster Ordnung im Zimm-Formalismus angepasst. Ein Brechungsindex-Inkrement (dn/dc) von 0,154 wird für alle Emulsionspolymer-Proben und von 0,140 für alle Lösungspolymer-Proben verwendet. Die Empfindlichkeit des Brechungsindex-Detektors (Aux 1 Constant) wird nach Wyatt Technologies-Verfahren mit einem monodispersen Polystyrol-Standard mit einem Molekulargewicht von 30.000 bestimmt.

[0043] Die mittleren Molekulargewichte für die Proben werden unter Verwendung von an ein Polynom erster Ordnung angepassten Teildaten berechnet. Das Verhältnis Lichtstreuung zu Brechungsindex (LS/RI) wird unter Verwendung der korrigierten Grundlinie, normierter Spannungen aus dem DAWN-90°-Detektor (d11) und des Brechungsindex-Detektors, Typ 1047A von Hewlett Packard berechnet. Die Fläche unter jedem Signal wurde als Summe der Spannungen innerhalb der definierten Integrationsgrenzen von 2,5 min bis 21 min berechnet.

[0044] Der hochmolekulare SBR weist typischerweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts (nach GPC) im Bereich von etwa 200.000 bis etwa 1.000.000, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (nach GPC) im Bereich von etwa 300.000 bis etwa 2.000.000 und eine Mooney ML 1+4-Viskosität im Bereich von etwa 80 bis etwa 160 auf. Der hochmolekulare SBR hat bevorzugt ein Zahlenmittel des Molekulargewichts im Bereich von etwa 300.000 bis etwa 970.000, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von etwa 400.000 bis etwa 1.750.000 und eine Mooney ML 1+4-Viskosität im Bereich von etwa 90 bis etwa 150. Der hochmolekulare SBR hat bevorzugt ein Zahlenmittel des Molekulargewichts im Bereich von etwa 650.000 bis etwa 930.000, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von etwa 1.000.000 bis etwa 1.500.000 und eine Mooney ML 1+4-Viskosität im Bereich von etwa 95 bis etwa 130.

[0045] Der niedermolekulare SBR hat typischerweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts (nach GPC) im Bereich von etwa 20.000 bis etwa 150.000, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (nach GPC) im Bereich von etwa 40.000 bis etwa 280.000 und eine Mooney ML 1+4-Viskosität im Bereich von etwa 2 bis etwa 40. Der niedermolekulare SBR hat bevorzugt ein Zahlenmittel des Molekulargewichts im Bereich von etwa 50.000 bis etwa 120.000, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von etwa 70.000 bis etwa 270.000 und eine Mooney ML 1+4-Viskosität im Bereich von etwa 3 bis etwa 30. Der niedermolekulare SBR hat bevorzugt ein Zahlenmittel des Molekulargewichts im Bereich von etwa 55.000 bis etwa 110.000, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von etwa 120.000 bis etwa 260.000 und eine Mooney ML 1+4-Viskosität im Bereich von etwa 5 bis etwa 20. Der niedermolekulare SBR hat üblicherweise eine Mooney ML 1+4-Viskosität im Bereich von 10 bis 18.

[0046] Der niedermolekulare SBR hat eine Mooney ML 1+4-Viskosität, die sich von der Mooney ML 1+4-Viskosität des hochmolekularen SBR um mindestens 50 Mooney-Punkte unterscheidet. Der hochmolekulare SBR hat normalerweise eine Mooney ML 1+4-Viskosität, die um mindestens 70 Mooney-Punkte höher ist als die Mooney ML 1+4-Viskosität des niedermolekularen SBR. Der hochmolekulare SBR hat bevorzugt eine Mooney ML 1+4-Viskosität, die mindestens 80 Mooney-Punkte größer ist als die Mooney ML 1+4-Viskosität des niedermolekularen SBR.

[0047] Die bei dem Emulsionspolymerisationsverfahren verwendeten Seifensysteme enthalten eine Kombination von Harzsäure- und Fettsäure-Emulgatoren. Das Gewichtsverhältnis von Fettsäureseifen zu Harzsäureseifen liegt im Bereich von etwa 50:50 bis 90:10. Normalerweise ist es bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis von Fettsäureseifen zu Harzsäureseifen im Bereich von 60:40 bis 85:15 liegt. Normalerweise ist es noch mehr bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis von Fettsäureseifen zu Harzsäureseifen im Bereich von 75:25 bis 82:18 liegt. Die gesamte Seife wird in die erste Polymerisationszone gegeben. Die verwendete Gesamtmenge an Seife beträgt weniger als 3,5 ThM. Die verwendete Seifenmenge liegt normalerweise im Bereich von etwa 2,5 ThM bis 3,2 ThM. Typischerweise ist es bevorzugt, eine Seifenkonzentration zu verwenden, die innerhalb des Bereichs von etwa 2,6 ThM bis 3,0 ThM liegt. In den meisten Fällen ist es am meisten bevorzugt, eine Menge des Seifensystems zu verwenden, die im Bereich von etwa 2,7 ThM bis 2,9 ThM liegt. Die genaue Menge des Seifensystems, die erforderlich ist, um optimale Ergebnisse zu erzielen, variiert natürlich mit dem verwendeten spezifischen Seifensystem. Fachleute sind jedoch in der Lage, ohne weiteres die spezifische Menge an Seifensystem zu ermitteln, die erforderlich ist, um optimale Ergebnisse zu erzielen.

[0048] Die radikalische Emulsionspolymerisation wird typischerweise bei einer Temperatur im Bereich von etwa 35°F (2°C) bis 65°F (18°C) durchgeführt. Es ist im Allgemeinen bevorzugt, dass die Polymerisation bei einer Temperatur in einem Bereich von 40°F (4°C) bis etwa 60°F (16°C) durchgeführt wird. Es ist typischerweise noch mehr bevorzugt, eine Polymerisationstemperatur zu verwenden, die im Bereich von etwa 45°F (7°C) bis etwa 55°F (13°C) liegt. Zur Erhöhung der Umsatzgrade kann es vorteilhaft sein, die Temperatur mit Fortschreiten der Polymerisation zu erhöhen.

[0049] Nachdem der gewünschte Monomerumsatz in der zweiten Polymerisationszone erreicht ist, wird der hergestellte SBR-Latex aus der zweiten Polymerisationszone entfernt und ein Abstoppmittel wird zugegeben, um die Copolymerisation zu beenden. Dies ist eine zweckmäßige Stelle, um die Emulsion des hochmolekularen SBR mit der Emulsion des niedermolekularen SBR zu mischen. Das Gewichtsverhältnis von hochmolekularem SBR zum niedermolekularen SBR in der Mischung liegt typischerweise im Bereich von etwa 80:20 bis etwa 25:75. In den meisten Fällen liegt das Gewichtsverhältnis von hochmolekularem SBR zu niedermolekularem SBR in der Mischung im Bereich von etwa 70:30 bis etwa 30:70. Es ist typischerweise bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis von hochmolekularem SBR zu niedermolekularem SBR in der Mischung im Bereich von etwa 60:40 bis etwa 40:60 liegt. Die Emulsions-SBR-Mischung der Erfindung kann dann aus dem Latex durch herkömmliche Koagulations- und Trocknungsverfahren gewonnen werden.

[0050] Die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung der Erfindung, die durch Mischen der beiden Latizes hergestellt wird, hat ein M_{n3F} im Bereich von 50.000 bis 150.000. Die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung hat typischerweise ein M_{n3F} im Bereich von 60.000 bis 145.000 und noch typischer ein M_{n3F} im Bereich von 75.000 bis 140.000. Die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung hat bevorzugt ein M_{n3F} im Bereich von 90.000 bis 135.000. Die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung besitzt auch ein Verhältnis von Lichtstreuung zu Brechungsindex (LS/RI) im Bereich von 1,8 bis 3,9. Die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung hat typischerweise ein Verhältnis von Lichtstreuung zu Brechungsindex im Bereich von 2,0 bis 3,8 und noch typischer ein Verhältnis von Lichtstreuung zu Brechungsindex von 2,1 bis 3,7. Es ist bevorzugt, dass die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung ein Verhältnis von Lichtstreuung zu Brechungsindex im Bereich von 2,2 bis 3,0 aufweist.

[0051] Wenn bei den Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzungen nach dieser Erfindung der dynamische Schwingungsfrequenzsweep (Durchlauf) von Frequenz in Abhängigkeit vom Speichermodul (G') und von der Frequenz in Abhängigkeit vom Verlustmodul (G'') aufgezeichnet wird, existiert ein Kreuzungspunkt bei einer Frequenz im Bereich von 0,001 Radian pro Sekunde bis 100 Radian pro Sekunde, wenn er bei 90°C bis 120°C unter Verwendung einer parallelen Plattengeometrie ausgeführt wird. G' ist mit anderen Worten bei niedrigen Frequenzen bei 120°C, wie 0,1 Radian pro Sekunde, kleiner als G'' . G' vergrößert sich jedoch mit steigender Frequenz bis er G'' entspricht und ist schließlich bei einer hohen Frequenz, wie 10 Radian pro Sekunde, größer als G'' . Der Kreuzungspunkt liegt typischerweise im Frequenzbereich von 0,001 Radian pro Sekunde bis 10 Radian pro Sekunde und noch typischer im Frequenzbereich von 0,01 Radian pro Sekunde bis 5 Radian pro Sekunde. In den meisten Fällen liegt der Kreuzungspunkt bei 120°C im Frequenzbereich von 0,05 Radian pro Sekunde bis 1 Radian pro Sekunde. Im eingesetzten Testverfahren wird die Kautschukprobe zu einer Probe von 20 mm Durchmesser mit einer Dicke von 2 mm vorgebildet. Die Probe wird dann in ein Spannungsüberwachungs-Rheometer zwischen parallelen Platten mit einem gegebenen Spaltabstand gegeben. Bei der Probe wird dann ein Frequenzsweep (wie z.B. 0,01 Hz bis 100 Hz) bei angewandter Spannungsamplitude (wie z.B. 10.000 Pa bis 20.000 Pa) ausgeführt. Dieses Verfahren wird bei einer Temperatur von 120°C durchgeführt. G' ist der Speichermodul und stellt den elastischen Anteil des Polymers dar und ist sehr empfindlich gegenüber Änderungen im Gel und im Molekulargewicht. G'' ist der Verlustmodul und repräsentiert

den viskosen Anteil der Probe.

[0052] Der durch dieses Verfahren hergestellte SBR kann dann bei der Herstellung von Reifen und einer großen Vielfalt von anderen Gummigegenständen mit verbesserten Gebrauchseigenschaften verwendet werden. Es gibt wertvolle Vorteile, die mit dem Einsatz des Emulsions-SBR der Erfindung bei der Herstellung von Reifenlaufflächen-Compounds verbunden sind. Insbesondere kann das Traktionsverhalten deutlich verbessert werden, ohne den Laufflächenverschleiß oder den Rollwiderstand zu beeinträchtigen. In vielen Fällen ist es vorteilhaft, die Emulsions-SBR-Zusammensetzung der Erfindung mit anderen kautschukartigen Polymeren zu mischen, um gewünschte Eigenschaften zu erreichen. Derartige Reifenlaufflächen-Compounds enthalten natürlich auch andere Kautschuke, die mit dem Emulsions-SBR der Erfindung covulkanisierbar sind. Einige repräsentative Beispiele für andere Kautschuke, die mit dem Emulsions-SBR der Erfindung covulkanisierbar sind, beinhalten Naturkautschuk, Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, Polybutadien-Kautschuk mit hohem Vinylgehalt, Polybutadien-Kautschuk mit mittlerem Vinylgehalt, Polybutadien-Kautschuk mit hohem trans-1,4-Gehalt, Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk, Styrol-Isopren-Butadien-Kautschuk, Styrol-Isopren-Kautschuk, Isopren-Butadien-Kautschuk und 3,4-Polyisopren-Kautschuk. Mischungen des Emulsions-SBR der Erfindung mit Naturkautschuk oder synthetischem Polyisopren sind für die Verwendung in Reifenlaufflächen-Formulierungen sehr vorteilhaft. Zum Beispiel können 30 ThK bis 70 ThK SBR mit 30 ThK bis 70 ThK Naturkautschuk oder Polyisopren-Synthetekautschuk gemischt werden. Mischungen von 40 ThK bis 60 ThK SBR mit 40 ThK bis 60 ThK Naturkautschuk oder Polyisopren-Synthetekautschuk sind typisch. Mischungen von dem SBR mit cis-1,4-Polybutadien und/oder Naturkautschuk sind in Reifenlaufflächen-Compounds ebenfalls zweckmäßig. Derartige Mischungen enthalten normalerweise 30 ThK bis 70 ThK SBR und 30 ThK bis 70 ThK Naturkautschuk und/oder cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk. Mischungen von 40 ThK bis 60 ThK SBR mit 40 ThK bis 60 ThK Naturkautschuk und/oder cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk sind am typischsten. Der in derartigen Mischungen verwendete cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk weist typischerweise einen Gehalt an cis-1,4-Isomer von mindestens etwa 90% auf und besitzt noch typischer einen Gehalt an cis-1,4-Isomer von mindestens etwa 95%. Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, der zur Verwendung in derartigen Mischungen geeignet ist, besitzt typischerweise einen cis-Isomer-Gehalt von mehr als 90% und kann durch das im CA-Patent 1236648 beschriebene Verfahren hergestellt werden. Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, der zur Verwendung in derartigen Mischungen geeignet ist, wird auch von The Goodyear Tire & Rubber Company als Budene® 1207-Polybutadien-Kautschuk und Budene® 1208-Polybutadien-Kautschuk vertrieben.

[0053] Reifenlaufflächen-Compounds mit außerordentlich günstigen Eigenschaften können auch durch Aufnahme von 3,4-Polyisopren in die Mischung hergestellt werden. Meistens werden etwa 5 ThK (Teile pro 100 Teile Kautschuk) bis etwa 40 ThK von 3,4-Polyisopren mit hoher Tg in das Reifenlaufflächen-Compound mit etwa 60 ThK bis etwa 95 ThK der SBR-Zusammensetzung der Erfindung aufgenommen. Derartige Reifenlaufflächen-Compounds enthalten gewöhnlich etwa 10 ThK bis 25 ThK von dem 3,4-Polyisopren und etwa 75 ThK bis etwa 90 ThK von der SBR-Zusammensetzung. Es ist gewöhnlich bevorzugter, dass derartige Reifenlaufflächen-Compounds etwa 12 ThK bis etwa 20 ThK von dem 3,4-Polyisopren-Kautschuk mit hoher Tg enthalten. Derartige Reifenlaufflächen-Compounds können natürlich auch andere Kautschuke neben der SBR-Zusammensetzung enthalten. Es ist jedoch wichtig, dass diese Kautschuke mit der SBR-Zusammensetzung und dem 3,4-Polyisopren-Kautschuk covulkanisierbar sind. Einige veranschaulichende Beispiele von anderen Kautschuken, die mit der SBR-Zusammensetzung und dem 3,4-Polyisopren-Kautschuk covulkanisierbar sind, beinhalten Naturkautschuk, Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, Polybutadien-Kautschuk mit hohem Vinylgehalt, Polybutadien-Kautschuk mit mittlerem Vinylgehalt, Polybutadien-Kautschuk mit hohem trans-1,4-Gehalt, Styrol-Isopren-Butadien-Kautschuk, Styrol-Isopren-Kautschuk und Isopren-Butadien-Kautschuk.

[0054] Eine bevorzugte Mischung für Automobil-Hochleistungsreifen umfasst, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk, (1) etwa 20 bis etwa 60 Teile Naturkautschuk, (2) etwa 5 bis etwa 30 Teile Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, (3) etwa 10 bis etwa 50 Teile SBR-Zusammensetzung und (4) etwa 5 bis etwa 30 Teile 3,4-Polyisopren-Kautschuk. Für eine derartige Mischung ist es bevorzugt, dass sie (1) etwa 30 bis etwa 50 Teile Naturkautschuk, (2) etwa 10 bis etwa 20 Teile Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, (3) etwa 20 bis etwa 40 Teile SBR-Zusammensetzung und (4) etwa 10 bis etwa 20 Teile 3,4-Polyisopren-Kautschuk enthält. Für eine derartige Reifenlaufflächen-Kautschukformulierung ist es bevorzugter, dass sie (1) etwa 35 bis etwa 45 Teile Naturkautschuk, (2) etwa 10 bis etwa 20 Teile Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, (3) etwa 25 bis etwa 35 Teile SBR-Zusammensetzung und (4) etwa 10 bis etwa 20 Teile 3,4-Polyisopren-Kautschuk enthält.

[0055] Zur Maximierung der Reifengebrauchseigenschaften kann eine Kombination von 3,4-Polyisopren mit

hoher Tg, 3,4-Polyisopren mit niedriger Tg und der SBR-Zusammensetzung der Erfindung in dem Reifenlaufflächen-Compound eingesetzt werden. Das 3,4-Polyisopren mit niedriger Tg weist eine Tg von weniger als etwa -5°C auf. Das 3,4-Polyisopren mit niedriger Tg besitzt gewöhnlich eine Tg, die im Bereich von etwa -55°C bis etwa -5°C liegt. Es ist bevorzugt, dass das 3,4-Polyisopren mit niedriger Tg eine Tg aufweist, die im Bereich von etwa -30°C bis etwa -10°C liegt, und es ist am meisten bevorzugt, dass das 3,4-Polyisopren mit niedriger Tg eine Tg aufweist, die im Bereich von etwa -20°C bis etwa -10°C liegt. Das 3,4-Polyisopren mit niedriger Tg weist auch gewöhnlich ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von mehr als etwa 200.000 auf. Das 3,4-Polyisopren mit niedriger Tg weist im Allgemeinen ein Zahlenmittel des Molekulargewichts auf, das im Bereich von etwa 200.000 bis etwa 500.000 liegt, und besitzt bevorzugter ein Zahlenmittel des Molekulargewichts, das im Bereich von etwa 250.000 bis etwa 400.000 liegt. Das 3,4-Polyisopren mit hoher Tg besitzt gewöhnlich eine Tg, die im Bereich von 0°C bis etwa 25°C liegt, und ein Zahlenmittel des Molekulargewichts, das im Bereich von etwa 30.000 bis etwa 180.000 liegt. Das 3,4-Polyisopren mit hoher Tg besitzt bevorzugt eine Tg, die im Bereich von etwa 5°C bis etwa 20°C liegt. Das 3,4-Polyisopren mit hoher Tg besitzt auch gewöhnlich einen 3,4-Isomer-Gehalt im Bereich von etwa 75% bis etwa 95% und einen 1,2-Isomer-Gehalt im Bereich von etwa 5% bis etwa 25%.

[0056] In derartigen Reifenlaufflächen-Compounds liegt das Gewichtsverhältnis von 3,4-Polyisopren mit hoher Tg zu 3,4-Polyisopren mit niedriger Tg gewöhnlich im Bereich von etwa 0,1:1 bis etwa 10:1. Es ist gewöhnlich bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis von 3,4-Polyisopren mit hoher Tg zu 3,4-Polyisopren mit niedriger Tg im Bereich von etwa 0,5:1 bis etwa 2:1 liegt. Es ist im Allgemeinen am meisten bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis von 3,4-Polyisopren mit hoher Tg zu 3,4-Polyisopren mit niedriger Tg im Bereich von etwa 0,8:1 bis etwa 1,2:1 liegt. Das 3,4-Polyisopren mit hoher Tg und das 3,4-Polyisopren mit niedriger Tg werden gewöhnlich im Wesentlichen in gleichen Mengen verwendet, um optimale Ergebnisse zu erzielen.

[0057] Eine sehr bevorzugte Mischung für Automobil-Hochleistungsreifen umfasst, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk, (1) etwa 20 bis etwa 60 Teile Naturkautschuk, (2) etwa 5 bis etwa 30 Teile Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, (3) etwa 10 bis etwa 50 Teile der SBR-Zusammensetzung der Erfindung, (4) etwa 2,5 bis etwa 15 Teile von einem 3,4-Polyisopren-Kautschuk mit hoher Tg und (5) etwa 2,5 bis etwa 15 Teile von einem 3,4-Polyisopren-Kautschuk mit niedriger Tg. Für eine derartige Mischung ist es bevorzugt, dass sie (1) etwa 30 bis etwa 50 Teile Naturkautschuk, (2) etwa 10 bis etwa 20 Teile Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, (3) etwa 20 bis etwa 40 Teile SBR-Zusammensetzung, (4) etwa 5 bis etwa 10 Teile 3,4-Polyisopren-Kautschuk mit hoher Tg und (5) etwa 5 bis etwa 10 Teile von einem 3,4-Polyisopren-Kautschuk mit niedriger Tg enthält. Für eine derartige Reifenlaufflächen-Kautschukformulierung ist es bevorzugter, dass sie (1) etwa 35 bis etwa 45 Teile Naturkautschuk, (2) etwa 10 bis etwa 20 Teile Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, (3) etwa 25 bis etwa 35 Teile SBR-Zusammensetzung, (4) etwa 5 bis etwa 10 Teile 3,4-Polyisopren-Kautschuk mit hoher Tg und (5) etwa 5 bis etwa 10 Teile von einem 3,4-Polyisopren-Kautschuk mit niedriger Tg enthält.

[0058] Wenn es zweckmäßig ist, das Reifen-Traktionsverhalten zu maximieren, kann der Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt aus der Mischung entfernt werden. Es sollte jedoch ersichtlich sein, dass in diesen Fällen der Laufflächenverschleiß etwas beeinträchtigt wird. Jedenfalls können herausragende Reifenlaufflächen-Compounds für Hochleistungsreifen, durch Mischen von, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk, (1) etwa 20 bis etwa 60 Teilen Naturkautschuk, (2) etwa 10 bis etwa 50 Teilen der SBR-Zusammensetzung und (3) etwa 10 bis etwa 30 Teilen des 3,4-Polyisopren-Kautschuks mit hoher Tg hergestellt werden. In einem anderen Szenario könnte die Mischung, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk, (1) etwa 20 bis etwa 60 Teile Naturkautschuk, (2) etwa 10 bis etwa 50 Teile der SBR-Zusammensetzung, (3) etwa 5 bis etwa 15 Teile des 3,4-Polyisopren-Kautschuks mit hoher Tg und (4) etwa 5 bis etwa 15 Teile des 3,4-Polyisopren-Kautschuks mit niedriger Tg umfassen.

[0059] Die Emulsions-SBR enthaltenden Kautschukmischungen dieser Erfindung können unter Verwendung herkömmlicher Bestandteile und herkömmlicher Verfahren compoundiert werden. Z.B. werden derartige Kautschukmischungen gewöhnlich mit Ruß und/oder Kieselsäure (Silica), Schwefel, Füllstoffen, Beschleunigern, Ölen, Wachsen, Anvulkanisationsverzögerern und Verarbeitungs-Hilfsmitteln gemischt. In den meisten Fällen wird die Emulsions-SBR-Mischung mit Schwefel und/oder einer Schwefel enthaltenden Verbindung, mindestens einem Füllstoff, mindestens einem Beschleuniger, mindestens einem Antiabbaumittel, mindestens einem Verarbeitungsöl, Zinkoxid, gegebenenfalls einem klebrigmachenden Harz, gegebenenfalls einem verstärkenden Harz, gegebenenfalls einer oder mehreren Fettsäuren, gegebenenfalls einem Peptisiermittel und gegebenenfalls einem oder mehreren Anvulkanisationsverzögerern compoundiert. Derartige Mischungen enthalten normalerweise etwa 0,5 bis 5 ThK (Teile pro 100 Gewichtsteile Kautschuk) Schwefel und/oder einer Schwefel enthaltenden Verbindung, wobei 1 ThK bis 2,5 ThK bevorzugt sind. Es kann wünschenswert sein, unlöslichen

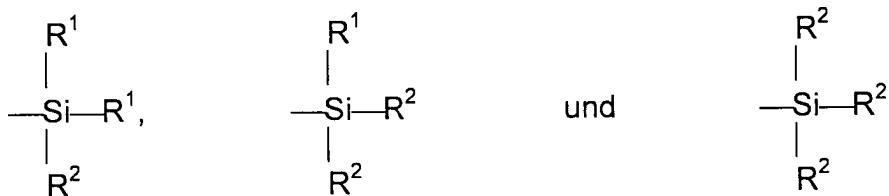
Schwefel zu verwenden, wenn Ausblühungen ein Problem darstellen.

[0060] Normalerweise werden 10 bis 150 ThK mindestens eines Füllstoffs in der Mischung verwendet, wobei 30 bis 80 ThK bevorzugt sind. In den meisten Fällen wird zumindest etwas Ruß in dem Füllstoff verwendet. Der Füllstoff kann natürlich vollständig aus Ruß sein. Kieselsäure kann im Füllstoff aufgenommen werden, um die Reißfestigkeit und die Eigenerwärmung zu verbessern. Tone und/oder Talkum können in dem Füllstoff enthalten sein, um die Kosten zu senken. Die Mischung beinhaltet normalerweise auch 0,1 bis 2,5 ThK mindestens eines Beschleunigers, wobei 0,2 bis 1,5 ThK bevorzugt sind. Antiabbaumittel, wie z.B. Antioxidationsmittel und Ozonschutzmittel, sind allgemein in der Laufflächen-Compoundmischung in Mengen im Bereich von 0,25 bis 10 ThK enthalten, wobei Mengen im Bereich von 1 bis 5 ThK bevorzugt sind. Verarbeitungsöle sind allgemein in der Mischung in Mengen im Bereich von 2 bis 100 ThK enthalten, wobei Mengen im Bereich von 5 bis 50 ThK bevorzugt sind. Die Emulsions-SBR-Kautschukmischungen dieser Erfindung enthalten normalerweise auch 0,5 bis 10 ThK Zinkoxid, wobei 1 bis 5 ThK bevorzugt sind. Diese Mischungen können gegebenenfalls 0 bis 10 ThK klebrigmachender Harze, 0 bis 10 ThK verstärkender Harze, 1 bis 10 ThK Fettsäuren, 0 bis 2,5 ThK Peptisiermittel und 0 bis 2 ThK Anvulkanisationsverzögerer enthalten.

[0061] In vielen Fällen ist es vorteilhaft, Kieselsäure (Silica) in die Laufflächen-Kautschukformulierung der Erfindung aufzunehmen. Die Verarbeitung der Emulsions-SBR enthaltenden Mischung wird normalerweise in Gegenwart einer Schwefel enthaltenden Organosilicium-Verbindung (Kieselsäure-Haftvermittler) durchgeführt, um maximale Vorteile zu verwirklichen. Beispiele für geeignete Schwefel enthaltende Organosilicium-Verbindungen haben die Formel:



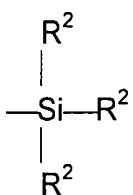
worin Z ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



worin R^1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet; worin R^2 eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Cycloalkoxygruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt; und worin Alk für einen zweiwertigen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 ist.

[0062] Konkrete Beispiele für Schwefel enthaltende Organosilicium-Verbindungen, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, beinhalten: 3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)disulfid, 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)octasulfid; 3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid; 2,2'-Bis(triethoxysilylethyl)tetrasulfid; 3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)trisulfid; 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)trisulfid; 3,3'-Bis(tributoxysilylpropyl)disulfid; 3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)hexasulfid; 3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)octasulfid; 3,3'-Bis(trioctoxysilyl-propyl)tetrasulfid; 3,3'-Bis(trihexoxysilylpropyl)disulfid; 3,3'-Bis(tri-2"-ethyl-hexoxy-silylpropyl)trisulfid; 3,3'-Bis(triisooctoxysilylpropyl)tetrasulfid; 3,3'-Bis(tri-tert.-butoxysilyl-propyl)disulfid; 2,2'-Bis(methoxydiethoxysilylethyl)tetrasulfid; 2,2'-Bis(tripropoxysilyl-ethyl)pentasulfid; 3,3'-Bis(tricyclohexoxysilylpropyl)tetrasulfid; 3,3'-Bis(tricyclopentoxysilylpropyl)trisulfid; 2,2'-Bis(tri-2"-methylcyclohexoxysilylethyl)tetrasulfid; Bis-(trimethoxysilylmethyl)tetrasulfid; 3-Methoxyethoxypropoxysilyl-3'-dioxybutoxysilyl-propyltetrasulfid; 2,2'-Bis(dimethylmethoxysilylethyl)disulfid, 2,2'-Bis(dimethyl-sek.-butoxysilylethyl)trisulfid, 3,3'-Bis(methylbutylethoxysilylpropyl)tetrasulfid; 3,3'-Bis(di-tert.-butylmethoxysilylpropyl)tetrasulfid; 2,2'-Bis(phenylmethylmethoxysilylethyl)trisulfid; 3,3'-Bis(diphenylisopropoxysilylpropyl)tetrasulfid; 3,3'-Bis(diphenylcyclohexoxysilylpropyl)disulfid; 3,3'-Bis(dimethylethylmercaptosilylpropyl)tetrasulfid; 2,2'-Bis(methyldimethoxysilylethyl)trisulfid; 2,2'-Bis(methylethoxypropoxysilylethyl)tetrasulfid; 3,3'-Bis(diethylmethoxysilylpropyl)tetrasulfid; 3,3'-Bis(ethyl-di-sek.-butoxysilylpropyl)-disulfid; 3,3'-Bis(propyldiethoxysilylpropyl)disulfid; 3,3'-Bis(butyldimethoxysilylpropyl)trisulfid; 3,3'-Bis(phenyldimethoxysilylpropyl)tetrasulfid; 3-Phenylethoxy-butoxysilyl-3'-trimethoxysilylpropyltetrasulfid; 4,4'-Bis(trimethoxysilylbutyl)tetrasulfid; 6,6'-Bis(triethoxysilylhexyl)tetrasulfid; 12,12'-Bis(triisopropoxysilyldodecyl)disulfid; 18,18'-Bis(trimethoxysilyloctadecyl)tetrasulfid; 18,18'-Bis(tripropoxysilyloctadecenyl)-tetrasulfid; 4,4'-Bis(trimethoxysilylbuten-2-yl)tetrasulfid; 4,4'-Bis(trimethoxysilylcyclo-hexenyl)tetrasulfid; 5,5'-Bis(dimethoxymethylsilylpentyl)trisulfid; 3,3'-Bis(trimethoxy-silyl-2-methylpropyl)tetrasulfid und 3,3'-Bis(dimethoxyphenylsilyl-2-methylpropyl)-disulfid.

[0063] Die bevorzugten Schwefel enthaltende Organosilicium-Verbindungen sind die 3,3'-Bis(trimethoxy- oder -triethoxysilylpropyl)sulfide. Die am meisten bevorzugte Verbindung ist 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid. Deshalb ist Z mit Bezug auf Formel I vorzugsweise



worin R² ein Alkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei 2 Kohlenstoffatome besonders bevorzugt sind; Alk für einen zweiwertigen Kohlenwasserstoff mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, wobei 3 Kohlenstoffatome besonders bevorzugt sind; und n eine ganze Zahl von 3 bis 5 ist, wobei 4 besonders bevorzugt ist.

[0064] Die Menge der Schwefel enthaltende Organosilicium-Verbindung der Formel I in einer Kautschukzusammensetzung variiert je nach der Menge an Kieselsäure, die verwendet wird. Allgemein gesagt liegt die Menge der Verbindung der Formel I im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 1,0 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil der Kieselsäure. Vorzugsweise liegt die Menge im Bereich von etwa 0,02 bis etwa 0,4 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil der Kieselsäure. Noch mehr bevorzugt liegt die Menge der Verbindung der Formel I im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 0,25 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil der Kieselsäure.

[0065] Zusätzlich zu dem Schwefel enthaltenden Organosilicium sollte die Kautschukzusammensetzung eine ausreichende Menge an Kieselsäure und, falls verwendet, Ruß enthalten, um zu einem angemessen hohen Modul und hoher Reißfestigkeit beizutragen. Der Kieselsäure-Füllstoff kann in Mengen im Bereich von etwa 10 ThK bis etwa 250 ThK zugegeben werden. Vorzugsweise ist die Kieselsäure in einer Menge im Bereich von etwa 15 ThK bis etwa 80 ThK vorhanden. Wenn Ruß ebenfalls vorhanden ist, kann die Menge an Ruß, falls verwendet, variieren. Allgemein gesagt variiert die Menge an Ruß von etwa 5 ThK bis etwa 80 ThK. Vorzugsweise liegt die Menge an Ruß im Bereich von etwa 10 ThK bis etwa 40 ThK. Es ist ersichtlich, dass der Kieselsäure-Haftvermittler in Verbindung mit einem Ruß verwendet kann, d.h. vor der Zugabe zu der Kautschukzusammensetzung mit einem Ruß vorgemischt, und dieser Ruß ist in der vorstehend genannten Menge an Ruß für die Kautschukzusammensetzungs-Formulierung einzuschließen. In jedem Fall beträgt die Gesamtmenge an Kieselsäure und Ruß mindestens etwa 30 ThK. Das vereinte Gewicht von Kieselsäure und Ruß, auf das hier vorstehend Bezug genommen wurde, kann so niedrig wie etwa 30 ThK sein, ist aber bevorzugt etwa 45 bis etwa 130 ThK.

[0066] Die gewöhnlich eingesetzten Kieselsäure-haltigen Pigmente, die in Kautschuk-Compoundieranwendungen verwendet werden, können als Kieselsäure in dieser Erfindung verwendet werden, einschließlich pyrogener und gefällter Kieselsäure-haltiger Pigmente (Siliciumdioxid), obwohl gefällte Kieselsäuren bevorzugt sind. Die vorzugsweise in dieser Erfindung verwendeten Kieselsäure-haltigen Pigmente sind gefällte Kieselsäuren, wie z.B. jene, die durch Ansäuern eines löslichen Silicats, z.B. Natriumsilicat, erhalten werden.

[0067] Derartige Kieselsäuren können z.B. dadurch gekennzeichnet sein, dass sie eine BET-Oberfläche, gemessen unter Verwendung von Stickstoffgas, aufweisen, die vorzugsweise im Bereich von etwa 40 bis etwa 600 und gewöhnlicher im Bereich von etwa 50 bis etwa 300 m²/g liegt. Das BET-Verfahren zur Messung der Oberfläche ist im Journal of the American Chemical Society, Band 60, Seite 304 (1930) beschrieben.

[0068] Die Kieselsäure kann auch typischerweise dadurch gekennzeichnet sein, dass sie einen Dibutylphthalat (DBP)-Absorptionswert im Bereich von etwa 100 bis etwa 400 und noch häufiger etwa 150 bis etwa 300 aufweist. Man könnte erwarten, dass die Kieselsäure eine durchschnittliche elementare Teilchengröße im Bereich von z.B. 0,01 bis 0,05 Mikron aufweist, wie mit Hilfe des Elektronenmikroskops bestimmt, obwohl die Kieselsäure-Teilchen sogar noch kleiner oder möglicherweise größer sein können.

[0069] Verschiedene handelsübliche Kieselsäuren können zur Verwendung in dieser Erfindung in Betracht gezogen werden, wie z.B., nur als Beispiel hierin und ohne Beschränkung, im Handel von PPG Industries unter der Marke Hi-Sil erhältliche Kieselsäuren mit den Bezeichnungen 210, 243 usw.; von Rhone-Poulenc erhältliche Kieselsäuren mit z.B. den Bezeichnungen Z1165MP und Z165GR, und von Degussa AG erhältliche Kieselsäuren z.B. mit den Bezeichnungen VN2 und VN3.

[0070] Reifenlaufflächen-Formulierungen, die Kieselsäure und eine Organosilicium-Verbindung beinhalten, werden typischerweise unter Verwendung eines thermomechanischen Mischverfahrens gemischt. Das Mi-

schen der Reifenlaufflächen-Kautschukformulierung kann mit Hilfe von Verfahren bewirkt werden, die Fachleuten auf dem Gebiet des Kautschukmischens bekannt sind. Z.B. werden die Bestandteile typischerweise in mindestens zwei Stufen gemischt, nämlich mindestens einer nichtproduktiven Stufe gefolgt von einer produktiven Mischstufe. Die endgültigen Vulkanisationsmittel einschließlich Schwefel-Vulkanisationsmitteln werden typischerweise in der letzten Stufe eingemischt, die gewöhnlich als "produktive" Mischstufe bezeichnet wird, in welcher das Mischen typischerweise bei einer Temperatur, oder Grenztemperatur, erfolgt, die niedriger ist als die Mischtemperaturen) in der/den vorhergehenden nicht-produktiven Mischstufe(n). Kautschuk, Kieselsäure und Schwefel enthaltendes Organosilicium und Ruß, falls verwendet, werden in einer oder mehreren nicht-produktiven Mischstufen gemischt. Die Ausdrücke "nichtproduktive" und "produktive" Mischstufen sind Fachleuten auf dem Gebiet des Kautschukmischens wohlbekannt. Wenn Kieselsäure-Füllstoff in dem Compound verwendet wird, sollte die Schwefel-vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung, die die Schwefel-haltige Organosilicium-Verbindung, den vulkanisierbaren Kautschuk und im allgemeinen mindestens einen Teil der Kieselsäure enthält, einem thermomechanischen Mischschritt unterzogen werden. Der thermomechanische Mischschritt umfasst im Allgemeinen die mechanische Bearbeitung in einem Mischer oder Extruder über einen Zeitraum, der geeignet ist, um eine Kautschuktemperatur zwischen 140°C und 190°C zu erzeugen. Die angemessene Dauer der thermomechanischen Bearbeitung variiert als Funktion der Betriebsbedingungen und des Volumens und der Beschaffenheit der Komponenten. Z.B. kann die thermomechanische Bearbeitung über einen Zeitraum innerhalb des Bereichs von etwa 2 Minuten bis etwa 20 Minuten erfolgen. Es ist normalerweise bevorzugt, dass der Kautschuk eine Temperatur erreicht, die im Bereich von etwa 145°C bis etwa 180°C liegt, und bei dieser Temperatur über einen Zeitraum innerhalb eines Bereichs von etwa 4 Minuten bis etwa 12 Minuten gehalten wird. Normalerweise ist es bevorzugter, dass der Kautschuk eine Temperatur erreicht, die im Bereich von etwa 155°C bis etwa 170°C liegt, und für eine Zeitspanne innerhalb des Bereichs von etwa 5 Minuten bis etwa 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten wird.

[0071] Die Emulsions-SBR enthaltenden Reifenlaufflächen-Compounds dieser Erfindung können in Reifenlaufflächen in Verbindung mit gewöhnlichen Reifen-Herstellungsverfahren verwendet werden. Reifen werden unter Verwendung herkömmlicher Verfahren mit dem Emulsions-SBR dieser Erfindung angefertigt, der die typischerweise als Laufflächen-Kautschuk verwendeten Kautschuk-Compounds ersetzt. Nachdem der Reifen mit den Emulsions-SBR enthaltenden Mischung angefertigt wurde, kann er unter Anwendung eines normalen Reifen-Vulkanisationszyklus vulkanisiert werden. Gemäß dieser Erfindung hergestellte Reifen können über einen breiten Temperaturbereich hinweg vulkanisiert werden. Es ist jedoch allgemein bevorzugt, dass die Reifen dieser Erfindung bei einer Temperatur im Bereich von etwa 132°C (270°F) bis etwa 166°C (330°F) vulkanisiert werden. Noch typischer werden die Reifen dieser Erfindung bei einer Temperatur im Bereich von etwa 143°C (290°F) bis etwa 154°C (310°F) vulkanisiert. Es ist allgemein bevorzugt, dass der zur Vulkanisation der Reifen dieser Erfindung verwendete Vulkanisationszyklus eine Dauer von etwa 10 bis etwa 20 Minuten hat, wobei ein Vulkanisationszyklus von etwa 12 bis etwa 18 Minuten am meisten bevorzugt ist.

[0072] Diese Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele veranschaulicht, die nur der Erläuterung dienen und nicht so verstanden werden sollen, als ob sie den Umfang der Erfindung oder die Art und Weise, in der sie durchgeführt werden kann, beschränken. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich alle Teile und Prozentsätze auf das Gewicht.

Beispiel 1 Kontrolle

[0073] In diesem Experiment wurde ein SBR-Latex durch Copolymerisation von 1,3-Butadien-Monomer und Styrol-Monomer mit Hilfe eines herkömmlichen kontinuierlichen Verfahrens synthetisiert. Dieses Verfahren wurde in einer Versuchsanlage durchgeführt, welche aus einer Reihe von fünf Polymerisationsreaktoren bestand. Bei allen in diesem Verfahren verwendeten Reaktoren handelte es sich um 30 Gallonen-Rührreaktoren, die in Reihe geschaltet waren (die Reaktorkette hatte ein Gesamtkettenvolumen von 150 Gallonen). Die Reaktorkette wurde kontinuierlich bei einer tatsächlichen Betriebsgeschwindigkeit von 18,53 Gallonen pro Stunde betrieben, was eine tatsächliche Reaktionszeit von 8,1 Stunden lieferte.

[0074] Die Monomere wurden dem ersten Reaktor mit einer Rate von 48,9 brit. Pfund pro Stunde zugeführt. Die verwendete Monomerbeschickung enthielt 69 Gew.-% 1,3-Butadien und 31 Gew.-% Styrol. Eine Aktivator-Lösung, eine Seifen-Lösung, eine Radikalfänger-Lösung, ein Regler und ein Initiator wurden ebenfalls kontinuierlich in den ersten Reaktor gegeben.

[0075] Die Aktivator-Lösung war eine wässrige Lösung, die 0,67% Natriumeisen(III)ethylendiamintetraacetat enthielt. Sie wurde mit einer Rate, die ausreichte, um eine Konzentration von Natriumeisen(III)ethylendiamintetraacetat von 0,026 ThM aufrechtzuerhalten, in den ersten Reaktor eingeleitet.

[0076] Die Seifenlösung enthielt 96,79% Wasser, 0,19% Natriumhydroxid, 0,20% Kaliumhydroxid, 0,59% der Kaliumseife von disproportionierem Holzkolophonium, 1,10% hydrierte Talgfettsäure-Mischungen, 0,89% der Kaliumseife von disproportioniertem Tallölkolophonium, 0,18% des Natriumsalzes einer kondensierten Naphthalinsulfonsäure, 0,03% Tetrakaliumpyrophosphat, 0,02% Natriumformaldehydsulfoxylat und 0,01 % Natriumhydrosulfit. Die Seifensystem-Lösung wurde mit einer Rate, die ausreichte, um eine Natriumhydroxid-Konzentration von 0,341 ThM, eine Kaliumhydroxid-Konzentration von 0,374 ThM, eine Konzentration der Kaliumseife von disproportioniertem Holzkolophonium von 1,088 ThM, eine Konzentration an hydrierten Talgfettsäure-Mischungen von 2,022 ThM, eine Konzentration der Kaliumseife von disproportioniertem Tallölkolophonium von 1,631 ThM, eine Konzentration des Natriumsalzes einer kondensierten Naphthalinsulfonsäure von 0,335 ThM, eine Tetrakaliumpyrophosphat-Konzentration von 0,057 ThM, eine Natriumformaldehydsulfoxylat-Konzentration von 0,034 ThM und eine Natriumhydrosulfit-Konzentration von 0,019 ThM aufrechtzuerhalten, in den ersten Reaktor eingeleitet.

[0077] Die Radikalfänger-Lösung enthielt 99,31 % Wasser, 0,096% Natriumhydroxid und 0,60% Natriumhydrosulfit. Die Radikalfänger-Lösung wurde mit einer Rate, die ausreichte, um eine Natriumhydroxid-Konzentration von 0,004 ThM und eine Konzentration an Natriumhydrosulfit von 0,026 ThM (die Gesamtkonzentration an Natriumhydrosulfit betrug 0,045 ThM) aufrechtzuerhalten, in den ersten Reaktor eingeleitet.

[0078] Der in den ersten Reaktor gegebene Regler war tert.-Dodecylmercaptan. Er wurde mit einer Rate von 0,137 ThM in den Reaktor eingeleitet. Der in den ersten Reaktor gegebene Initiator war Pinanhydroperoxid und er wurde mit einer Rate von 0,087 ThM zugegeben.

[0079] Bei diesem Verfahren wurde die Polymerisation durch Zugabe einer Mischung von Diethylhydroxyamin und Natriumdimethylthiocarbamat zu dem Latex als Abstoppmittel nach Verlassen des fünften Reaktors abgebrochen. Der mit Hilfe dieses Verfahrens hergestellte Latex war stabil. Es konnten jedoch keine stabilen Latizes hergestellt werden, wenn die dem ersten Reaktor zugegebene Seifenkonzentration verringert wurde.

Beispiel 2

[0080] In diesem Experiment wurde ein hochmolekularer Emulsions-SBR durch das FIM-Verfahren hergestellt. In dem eingesetzten Verfahren wurden die Ausrüstung und das Verfahren, die in Beispiel 1 beschrieben wurden, verwendet, außer dass die Monomercharge aufgeteilt wurde, wobei ein Teil des Monomers in den dritten Reaktor eingeleitet wurde. Bei diesem Verfahren wurden 29,6 brit. Pfund Monomer pro Stunde kontinuierlich in den ersten Reaktor gegeben und 19,1 brit. Pfund Monomer pro Stunde wurden kontinuierlich in den dritten Reaktor gegeben. Dies erlaubte eine Verringerung der Gesamtkonzentration an Seife um etwa 40%.

[0081] In diesem Experiment enthielt die in den ersten Reaktor gegebene Seifenlösung 98,0% Wasser, 0,25% Kaliumhydroxid, 0,13% Kaliumchlorid, 0,0% der Kaliumseife von disproportioniertem Holzkolophonium, 1,18% hydrierte Talgfettsäure-Mischungen, 0,28% der Kaliumseife von disproportioniertem Tallölkolophonium, 0,12% des Natriumsalzes einer kondensierten Naphthalinsulfonsäure, 0,02% Tetrakaliumpyrophosphat, 0,02% Natriumformaldehydsulfoxylat und 0,01 % Natriumhydrosulfit. Die Seifensystem-Lösung wurde mit einer Rate, die ausreichte, um eine Kaliumhydroxid-Konzentration von 0,435 ThM, eine Kaliumchlorid-Konzentration von 0,230 ThM, eine Konzentration der Kaliumseife von disproportioniertem Holzkolophonium von 0,0 ThM, eine Konzentration von hydrierten Talgfettsäure-Mischungen von 2,076 ThM, eine Konzentration der Kaliumseife von disproportioniertem Tallölkolophonium von 0,492 ThM, einen Konzentration des Natriumsalzes einer kondensierten Naphthalinsulfonsäure von 0,206 ThM, eine Tetrakaliumpyrophosphat-Konzentration von 0,035 ThM, eine Natriumformaldehydsulfoxylat-Konzentration von 0,035 ThM und eine Natriumhydrosulfit-Konzentration von 0,019 ThM aufrechtzuerhalten, in den ersten Reaktor eingeleitet.

[0082] Bei diesem Verfahren wurden auch 0,503 ThM einer wässrigen Lösung von Witconate® 1223L, dem Natriumsalz einer linearen Alkylbenzolsulfonsäure (von Witco Chemicals), in den ersten Reaktor als sekundäres Tensid gegeben. Die Konzentration an Pinanhydroperoxid-Initiator wurde ebenfalls auf 0,110 ThM erhöht.

[0083] Der unter Verwendung dieses Verfahrens hergestellte SBR-Latex erwies sich als stabil. Der Einsatz dieses Verfahrens führt zur Herstellung eines Emulsions-SBR mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von etwa 130.000 und einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 490.000. Die Konzentration an Seifenrückstand in dem aus dem Latex gewonnenen SBR war ebenfalls verringert.

Beispiel 3

[0084] Ein niedermolekularer Emulsions-SBR kann durch Einsatz des in Beispiel 2 beschriebenen Verfahrens hergestellt werden, indem die Konzentration an tert.-Dodecylmercaptan einfach auf 0,39 ThM erhöht wird. In diesem Fall beträgt das Zahlenmittel des Molekulargewichts des hergestellten Emulsions-SBR etwa 60.000 und sein Gewichtsmittel des Molekulargewichts etwa 185.000.

Beispiele 4 bis 6

[0085] In diesem Experiment wurde eine Mischung von hochmolekularem Emulsions-SBR, der durch das FIM-Verfahren hergestellt worden war, und von niedermolekularen Emulsions-SBR, der durch das FIM-Verfahren hergestellt worden war, erstellt und in einen gewöhnlichen Reifenlaufflächen-Kautschuk compoundiert. Dieser Kautschuk wurde vulkanisiert und seine physikalischen Eigenschaften wurden mit denen von ähnlichen Kautschuk-Compounds verglichen, die mit gewöhnlichem Emulsions-SBR und gewöhnlichem Lösungs-SBR erstellt worden waren. Der hochmolekulare Emulsions-SBR in der Mischung enthielt 23,5% gebundenes Styrol und wies ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 130.000, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 490.000 und eine Glasübergangstemperatur von etwa -55°C auf. Der niedermolekulare Emulsions-SBR in der Mischung enthielt 5% gebundenes Styrol und wies ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 67.000, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 251.000 und eine Mooney ML 1+4-Viskosität von 20,7 auf. Das Gewichtsverhältnis von hochmolekularem Emulsions-SBR zu niedermolekularem Emulsions-SBR in der Mischung war 50:50.

[0086] Die Kautschukcompounds wurden hergestellt durch Mischen von 70 Teilen der 3 unterschiedlichen SBR-Kautschuke mit 37,5 Teilen Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, 70 Teilen Ruß, 2 Teilen Zinkoxid, 0,8 Teilen Paraffinwachs, 3 Teilen mikrokristallinem Wachs, 1,15 Teilen Wingstay® 100, para-Phenylenediamin-Antioxidationsmittel, 1,2 Teilen N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid, 0,3 Teilen Tetramethylthiuramdisulfid und 1,45 Teilen Schwefel. Die Kautschukformulierungen wurden dann vulkanisiert und bewertet, um die physikalischen Eigenschaften zu bestimmen. Die Werte tan delta der vulkanisierten Kautschukmischungen bei 0°C und 60°C sind in Tabelle I angegeben. tan delta wird mit einem dynamischen mechanischen Prüfgerät im Zugmodus bei 11 Hz und einem Verformungsbereich von 0,01 % bis 1 % gemessen.

Tabelle I

Beispiel	tan delta bei 0°C	tan delta bei 60°C
4 – neue Emulsions-SBR-Mischung	0,15	0,10
5 – gewöhnlicher Lösungs-SBR	0,12	0,10
6 – FIM-Emulsions-SBR	0,16	0,13

[0087] Niedrige Werte tan delta bei 60°C weisen auf eine geringe Hysterese hin und folglich zeigen Reifenlaufflächen aus solchen Kautschuken einen geringeren Rollwiderstand als Reifen aus Kautschuken mit höheren Werten tan delta bei 60°C. Andererseits können Kautschuke mit hohen Werten tan delta bei 0°C bei der Herstellung von Reifenlaufflächen eingesetzt werden, die ein besseres Traktionsverhalten zeigen als Reifen aus Laufflächen-Kautschukzusammensetzungen, die niedrigere Werte tan delta bei 0°C besitzen. Es ist normalerweise bevorzugt, dass eine Laufflächen-Kautschukzusammensetzung einen höchstmöglichen Wert tan delta bei 0°C besitzt, um das bestmögliche Traktionsverhalten bei allen Fahrbedingungen und allen Fahrgeschwindigkeiten zu realisieren. Es ist auch bevorzugt, dass die Laufflächen-Kautschukzusammensetzung einen kleinstmöglichen Wert tan delta bei 60°C besitzt, um einen geringen Rollwiderstand und ein gutes Laufflächenverschleißverhalten zu liefern.

[0088] Der Einsatz der Emulsions-SBR-Mischung der Erfindung in dem compoundierten Kautschuk führte zu einem hohen Wert tan delta bei 0°C und einem niedrigen Wert tan delta bei 60°C. Dies weist auf ein gutes Traktionsverhalten, einen guten Rollwiderstand und einen guten Laufflächenverschleiß hin. In der Tat hatte die vulkanisierte Kautschukmischung, die mit dem Emulsionskautschuk der Erfindung hergestellt wurde, einen Wert tan delta bei 0°C, der fast so hoch war wie bei der vulkanisierten Kautschukprobe, die mit dem herkömmlichen Emulsions-SBR hergestellt wurde. Bemerkenswerterweise hatte die vulkanisierte Kautschukmischung aus dem Emulsionskautschuk der Erfindung auch einen Wert tan delta bei 60°C, der praktisch gleich war wie bei der vulkanisierten Kautschukprobe, die mit dem herkömmlichen Lösungs-SBR hergestellt wurde. Daher

kann durch den Einsatz des Verfahrens der Erfindung ein Emulsions-SBR hergestellt werden, der die besten Eigenschaften von Lösungs-SBR und auch von Emulsions-SBR aufweist.

[0089] Der Styrol-Butadien-Kautschuk der Erfindung weist gewöhnlich einen tan delta bei 0°C im Bereich von 0,13 bis 0,19 und einen tan delta bei 60°C im Bereich von 0,06 bis 0,120 auf, nachdem er in einer Kautschukmischung vulkanisiert wurde, die 70 Gew.-Teile des Styrol-Butadien-Kautschuks, 30 Gew.-Teile Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, 7,5 Gew.-Teile hocharomatisches Verarbeitungsöl, 70 Gew.-Teile Ruß N220, 2 Gew.-Teile Zinkoxid, 0,8 Gew.-Teile Paraffinwachs, 3 Gew.-Teile mikrokristallines Wachs, 1,15 Gew.-Teile para-Phenyldiamin-Antioxidationsmittel, 1,2 Gew.-Teile N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid, 0,3 Gew.-Teile Tetramethylthiuramdisulfid und 1,45 Gew.-Teile Schwefel enthält. In den meisten Fällen besitzen die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzungen der Erfindung einen tan delta bei 0°C im Bereich von 0,14 bis 0,18 und einen tan delta bei 60°C im Bereich von 0,08 bis 0,11, nachdem sie in einer solchen Kautschukmischung vulkanisiert wurden. Es ist allgemein bevorzugt, dass die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzungen der Erfindung einen tan delta bei 0°C im Bereich von 0,15 bis 0,17 und einen tan delta bei 60°C im Bereich von 0,09 bis 0,10 besitzen, nachdem sie in einer solchen Kautschukmischung vulkanisiert wurden.

Beispiele 7 bis 9

[0090] In diesem Experiment wurde eine Mischung von hochmolekularem Emulsions-SBR, der durch das FIM-Verfahren hergestellt worden war, und von niedermolekularem Emulsions-SBR, der durch das FIM-Verfahren hergestellt worden war, erstellt und in einen gewöhnlichen Reifenlaufflächen-Kautschuk compoundiert. Dieser Kautschuk wurde vulkanisiert und seine physikalischen Eigenschaften wurden mit denen von ähnlichen Kautschuk-Compounds verglichen, die mit gewöhnlichem Emulsions-SBR und gewöhnlichem Lösungs-SBR erstellt worden waren. Der hochmolekulare Emulsions-SBR in der Mischung enthielt 23,5% gebundenes Styrol und wies ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 130.000, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 490.000 und eine Glasübergangstemperatur von etwa -55°C auf. Der niedermolekulare Emulsions-SBR in der Mischung enthielt 48% gebundenes Styrol und wies ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 56.000, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 137.000 und eine Mooney ML 1+4-Viskosität von 11,4 auf. Das Gewichtsverhältnis von hochmolekularem Emulsions-SBR zu niedermolekularem SBR in der Mischung war 50:50.

[0091] Die Kautschukcompounds wurden hergestellt durch Mischen von 70 Teilen der 3 unterschiedlichen SBR-Kautschuke mit 37,5 Teilen Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, 70 Teilen Ruß, 2 Teilen Zinkoxid, 0,8 Teilen Paraffinwachs, 3 Teilen mikrokristallinem Wachs, 1,15 Teilen Antioxidationsmittel Wingstay® 100, 1,2 Teilen N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid, 0,3 Teilen Tetramethylthiuramdisulfid und 1,45 Teilen Schwefel. Die Kautschukformulierungen wurden dann vulkanisiert und bewertet, um die physikalischen Eigenschaften zu bestimmen. Die Werte tan delta der vulkanisierten Kautschukmischungen bei 0°C und 60°C sind in Tabelle II angegeben. tan delta wird mit einem dynamischen mechanischen Prüfgerät im Zugmodus bei 11 Hz und einem Verformungsbereich von 0,01% bis 1 gemessen.

Tabelle II

Beispiel	tan delta bei 0°C	tan delta bei 60°C
7 – neue Emulsions-SBR-Mischung	0,25	0,12
8 – gewöhnlicher Lösungs-SBR	0,13	0,11
9 – FIM-Emulsions-SBR	0,12	0,12

[0092] Wie vorstehend erläutert, weisen niedrige Werte tan delta bei 60°C auf eine geringe Hysterese hin und folglich zeigen Reifenlaufflächen aus solchen Kautschuken einen geringeren Rollwiderstand als Reifen aus Kautschuken mit höheren Werten tan delta bei 60°C. Andererseits können Kautschuke mit hohen Werten tan delta bei 0°C bei der Herstellung von Reifenlaufflächen eingesetzt werden, die ein besseres Traktionsverhalten zeigen als Reifen mit Laufflächen-Kautschukzusammensetzungen, die niedrigere Werte tan delta bei 0°C besitzen. Es ist normalerweise bevorzugt, dass eine Laufflächen-Kautschukzusammensetzung einen höchstmöglichen Wert tan delta bei 0°C besitzt, um das bestmögliche Traktionsverhalten bei allen Fahrbedingungen und allen Fahrgeschwindigkeiten zu realisieren. Es ist auch bevorzugt, dass die Laufflächen-Kautschukzusammensetzung einen kleinstmöglichen Wert tan delta bei 60°C besitzt, um einen geringen Rollwiderstand und ein gutes Laufflächenverschleißverhalten zu liefern.

[0093] Der Einsatz der Emulsions-SBR-Mischung der Erfindung in dem compoundierten Kautschuk führte zu einem relativ hohen Wert tan delta bei 0°C und einem niedrigen Wert tan delta bei 60°C. Dies weist auf ein herausragendes Traktionsverhalten, einen guten Rollwiderstand und einen guten Laufflächenverschleiß hin. Die vulkanisierte Kautschukmischung, die mit dem Emulsions-Kautschuk der Erfindung hergestellt wurde, hatte einen Wert tan delta bei 0°C, der höher war als bei der vulkanisierten Kautschukprobe, die mit dem herkömmlichen Emulsions-SBR hergestellt wurde. Bemerkenswerterweise hatte die vulkanisierte Kautschukmischung aus dem Emulsionskautschuk der Erfindung auch einen Wert tan delta bei 60°C, der ähnlich war wie bei der vulkanisierten Kautschukprobe, die mit dem herkömmlichen Lösungs-SBR hergestellt wurde. Daher kann der Emulsions-SBR der Erfindung zur Herstellung von Reifenlaufflächen eingesetzt werden, die ein beseres Traktionsverhalten und einen überraschend vergleichbaren Rollwiderstand und ein überraschend vergleichbares Laufflächenverschleißverhalten wie Reifenlaufflächen zeigen, die mit Lösungs-SBR hergestellt werden.

[0094] Der Styrol-Butadien-Kautschuk der Erfindung weist gewöhnlich einen tan delta bei 0°C im Bereich von 0,18 bis 0,40 und einen tan delta bei 60°C im Bereich von 0,09 bis 0,16 auf, nachdem er in einer Kautschukmischung vulkanisiert wurde, die 70 Gew.-Teile des Styrol-Butadien-Kautschuks, 30 Gew.-Teile Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, 7,5 Gew.-Teile hocharomatisches Verarbeitungssöl, 70 Gew.-Teile Ruß N220, 2 Gew.-Teile Zinkoxid, 0,8 Gew.-Teile Paraffinwachs, 3 Gew.-Teile mikrokristallines Wachs, 1,15 Gew.-Teile para-Phenyldiamin-Antioxidationsmittel, 1,2 Gew.-Teile N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid, 0,3 Gew.-Teile Tetramethylthiuramdisulfid und 1,45 Gew.-Teile Schwefel enthält. In den meisten Fällen besitzen die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzungen der Erfindung einen tan delta bei 0°C im Bereich von 0,20 bis 0,30 und einen tan delta bei 60°C im Bereich von 0,10 bis 0,14, nachdem sie in solchen Kautschukmischung vulkanisiert wurden. Es ist allgemein bevorzugt, dass die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzungen der Erfindung einen tan delta bei 0°C im Bereich von 0,23 bis 0,27 und einen tan delta bei 60°C im Bereich von 0,10 bis 0,13 besitzen, nachdem sie in solchen Kautschukmischung vulkanisiert wurden.

BEISPIEL 10

[0095] In diesem Versuch wurden zwei Styrol-Butadien (SBR)-Latizes durch Emulsions-Copolymerisation von 1,3-Butadien-Monomer und Styrol-Monomer in einem kontinuierlichen Verfahren hergestellt. Nach der Polymerisation wurden die Latizes in einem speziellen Verhältnis gemischt und dann koaguliert und getrocknet. Dieser Versuch wurde in der Houston Produktionsanlage von Goodyear durchgeführt.

[0096] Ein Latex mit hoher Mooney ML 1+4-Viskosität und mittlerem Gehalt an gebundenem Styrol wurde in einer Reihe von 13 kontinuierlichen Rührtankreaktoren (CSTR) hergestellt. Ein Styrol-Strom, ein 1,3-Butadien-Strom und ein Reglerstrom wurden, bevor sie aufgeteilt und in die Polymerisationsreaktoren eingeführt wurden, gemischt und in einen Ligtnin-Statikmischer mit einem Durchmesser von etwa 3 Zoll (7,6 cm) und einer Länge von etwa 30 Zoll (76 cm) gegeben. Etwa 60% dieses Monomer/Regler-Stromes wurden mit weichem Wasser gemischt und in einem Wärmeaustauscher auf eine Temperatur von etwa 52°F (11 °C) gekühlt. Eine Aktivatorlösung, Seifenlösung, Sauerstoffradikalfänger-Lösung und ein Initiator wurden zu dem Strom zugegeben, nachdem er den Wärmeaustauscher verlassen hatte, aber bevor er in einen zweiten Ligtnin-Statikmischer mit einer Länge von etwa 36 Zoll (91 cm) und einem Durchmesser von etwa 4 Zoll (10,2 cm) eintrat. Nach diesem Statikmischer hatte der vereinte Strom eine Verweilzeit von etwa 40 s in dem Rohrreaktor, bevor er in den ersten CSTR gelangte. Die restlichen 40% des Monomer/Regler-Stroms wurden kontinuierlich in den fünften Reaktor der Kette eingespeist. Die Reaktorketten-Konfiguration ist in der folgenden Tabelle beschrieben:

Nr.	Typ	Vol. (Gal.)	Polymerisations- temp. (°F)	Rührvorgang	
				Rührertyp	Geschwindig- keit (U/min)
0	Rohr	100	63		
1	CSTR	5.700	50	Brumagin	71
2	CSTR	5.700	50	Brumagin	71
3	CSTR	5.700	50	Brumagin	71
4	CSTR	5.700	50	Brumagin	71

5	CSTR	5.700	50	Brumagin	71
6	CSTR	5.700	50	Brumagin	71
7	CSTR	5.700	50	Brumagin	71
8	CSTR	5.700	50	Brumagin	71
9	CSTR	5.700	50	Axialturbine	71
10	CSTR	5.700	50	Axialturbine	71
11	CSTR	5.700	50	Axialturbine	71
12	CSTR	5.700	50	Axialturbine	71
13	CSTR	5.700	50	Axialturbine	71

[0097] Die folgenden Ströme wurden kontinuierlich in diese Reaktorkonfiguration eingeführt:

	Massedurchsatz (brit. Pfd./min)	Strom-Zusam- mensetzung (%)
Erste Stufe: Zum Rohrreaktor zugegebene Ströme		
Butadien-Monomer:	209,65	
1,3-Butadien		90,00
Verunreinigungen (Buten-Mischungen, Isobutylen, 4-Vinylcyclohexen usw.)		10,00
Styrol-Monomer:	85,93	
Styrol		91,00
Verunreinigungen (4-Vinylcyclohexen, Ethylbenzol, Xylol-Mischungen usw.)		9,00
Seifenlösung:	124,25	
Weichwasser		79,33
45% wässrige Lösung Kaliumhydroxid		2,04
40% wässrige Lösung Trikaliumphosphat		2,06
20% wässrige Lösung Natriumhydroxid		1,71
hydrierte Talgfettsäure-Mischungen		8,21
47% wässrige Lösung Natriumnaphthalin- sulfonat		1,70
Kaliumseife von disproportioniertem Tallöl- harz (80% aktiv)		1,95

23% wässrige Lösung Natriumdodecylbenzolsulfonat		3,00
Weichwasser	702,64	100,00
Initiator:	0,68	
Pinanhydroperoxid (44% aktiv)		100,00
Aktivatorlösung:	65,59	
Weichwasser		98,69
20% wässrige Lösung Eisen(II)sulfat		0,41
40% wässrige Lösung Tetranatriumethylenediamintetraacetat		0,56
Natriumformaldehydsulfoxylat		0,34
Regler (Kettenübertragungsmittel):	0,29	
tert.-Dodecylmercaptan		100,00
Sauerstoffradikalfänger-Lösung:	2,46	
Weichwasser		97,00
Natriumhydrosulfit		3,00
Zweite Stufe: Zum fünften CSTR zugegebene Ströme		
Butadien-Monomer:	139,76	
1,3-Butadien		90,00
Verunreinigungen (Buten-Mischungen, Isobutylen, 4-Vinylcyclohexen usw.)		10,00
Styrol-Monomer:	57,28	
Styrol		91,00
Verunreinigungen (4-Vinylcyclohexen, Ethylbenzol, Xylol-Mischungen usw.)		9,00
Regler (Kettenübertragungsmittel):	0,20	
tert.-Dodecylmercaptan		100,00
Abstoppmittel: Zugegeben nach 13. CSTR bei 62% Umsatz (oder 22,6% Feststoffen)	42,56	
Weichwasser		97,08
85% wässrige Lösung Diethylhydroxylamin		0,38
40% wässrige Lösung Natriumdimethyldithiocarbamat		0,80

47% wässrige Lösung Natrium-naphthalinsulfonat		0,89
45% wässrige Lösung Kaliumhydroxid		0,85
Entschäumer: Zum Latex während der Arbeitsvorgänge zur Monomergewinnung zugegeben	0,30	
Weichwasser		50,00
Entschäumer Nalco-Exxon EC9060A		50,00

[0098] Der hergestellte Latex wurde kontinuierlich aus dem 13. Reaktor entfernt und durch ein Filter geleitet, um das Koagulat zu entfernen. Das Filter bestand aus einem Korbfilter mit Löchern mit einem Durchmesser von etwa 3/8 Zoll (9,5 mm). Der Latex wurde dann zur Rückgewinnung von restlichem 1,3-Butadien-Monomer durch Ausblastanks geleitet. Der in obiger Tabelle aufgeführte Entschäumer wurde dem Strom nach Verlassen der Ausblastanks zugegeben. Der Latexstrom wurde dann durch einen ersten Entspannungstank geleitet, an den ein Vakuum von etwa 3 bis 5 psi Überdruck ($1,2 \times 10^5$ Pa bis $1,4 \times 10^5$ Pa) angelegt worden war. Er wurde anschließend durch einen zweiten Entspannungstank geleitet, an den ein Vakuum von etwa 22 Zoll Hg ($7,4 \times 10^4$ Pa) angelegt worden war. Der Latex wurde dann durch eine Wasserdampfdestillationssäule mit 12 Böden geleitet, wobei ein Dampf von etwa 15 psi Überdruck in den Säulenboden eingespritzt wurde und ein Vakuum von etwa 22 Zoll Hg ($7,4 \times 10^4$ Pa) am Säulenkopf angelegt wurde. Nachdem die nicht umgesetzten Monomere aus diesem stabilen Latex durch Wasserdampfdestillation entfernt worden waren, wurde festgestellt, dass ein Feststoffgehalt von 20,8%, ein Gehalt an gebundenem Styrol von 23,4 % und eine Mooney ML 1+4-Viskosität von 105 vorlagen. Nachdem er durch die Wasserdampfdestillationssäule geführt worden war, wurde der Latex in einem Lagertank mit einer Kapazität von etwa 45.000 Gallonen gelagert.

[0099] Ein zweiter Latex mit einer niedrigen Mooney ML 1+4-Viskosität und einem hohen Gehalt an gebundenem Styrol wurde ebenfalls in einem Reaktorsystem hergestellt, das dem zur Herstellung des Latex mit hoher Viskosität ähnelte. Die zur Herstellung des Latex mit niedriger Viskosität eingesetzte Reaktorketten-Konfiguration wird in folgender Tabelle beschrieben:

Nr.	Typ	Vol. (Gal.)	Polymerisations-temp. (°F)	Rührvorgang	
				Rührertyp	Geschwindigkeit (U/min)
0	Rohr	150	63		
1	CSTR	3.750	50	Axialturbine	107
2	CSTR	3.750	50	Axialturbine	107
3	CSTR	3.750	50	Brumagin	71
4	CSTR	7.500	50	Brumagin	71
5	CSTR	7.500	50	Brumagin	71
6	CSTR	3.750	50	Axialturbine	107
7	CSTR	3.750	50	Axialturbine	107
8	CSTR	3.750	50	Axialturbine	107
9	CSTR	3.750	50	Axialturbine	107

[0100] Die folgenden Ströme wurden kontinuierlich in diese Reaktorkonfiguration eingespeist:

	Massedurchsatz (brit. Pfd./min)	Strom-Zusam- mensetzung (%)
Erste Stufe: Zum Rohrreaktor zugegebene Ströme		
Butadien-Monomer:	38,02	
1,3-Butadien		90,00
Verunreinigungen (Buten-Mischungen, Isobutylein, 4-Vinylcyclohexen usw.)		10,00
Styrol-Monomer:	54,10	
Styrol		91,00
Verunreinigungen (4-Vinylcyclohexen, Ethylbenzol, Xylol-Mischungen usw.)		9,00
Seifenlösung:	40,62	
Weichwasser		79,33
45% wässrige Lösung Kaliumhydroxid		2,04
40% wässrige Lösung Trikaliumphosphat		2,06
20% wässrige Lösung Natriumhydroxid		1,71

hydrierte Talgfettsäure-Mischungen		8,21
47% wässrige Lösung Natriumnaphthalinsulfonat		1,70
Kaliumseife von disproportioniertem Tallölharz (80% aktiv)		1,95
23% wässrige Lösung von Natrium-dodecylbenzolsulfonat		3,00
Weichwasser	217,15	100,00
Initiator:	0,20	
Pinanhydroperoxid (44% aktiv)		100,00
Aktivatorlösung:	17,68	
Weichwasser		98,69
20% wässrige Lösung Eisen(II)sulfat		0,41
40% wässrige Lösung Tetranatrium-ethylendiamintetraacetat		0,56
Natriumformaldehydsulfoxylat		0,34
Regler (Kettenübertragungsmittel):	0,19	
tert.-Dodecylmercaptan		100,00
Sauerstoffradikalfänger-Lösung:	0,65	
Weichwasser		97,00
Natriumhydrosulfit		3,00
Zweite Stufe: Zum dritten CSTR zugegebene Ströme		
Butadien-Monomer:	25,34	
1,3-Butadien		90,00
Verunreinigungen (Buten-Mischungen, Isobutlen, 4-Vinylcyclohexen usw.)		10,00
Styrol-Monomer:	36,07	
Styrol		91,00
Verunreinigungen (4-Vinylcyclohexen, Ethylbenzol, Xylol-Mischungen usw.)		9,00
Regler (Kettenübertragungsmittel):	0,12	
tert.-Dodecylmercaptan		100,00
Abstoppmittel: Zugegeben nach 9. CSTR bei 62% Umsatz (oder 21,6% Feststoffen)	13,31	
Weichwasser		97,08

85% wässrige Lösung Diethylhydroxylamin		0,38
40% wässrige Lösung Natriumdimethyldithiocarbamat		0,80
47% wässrige Lösung Natriumnaphthalinsulfonat		0,89
45% wässrige Lösung Kaliumhydroxid		0,85
Entschäumer: Zum Latex während der Arbeitsvorgänge zur Monomergewinnung zugegeben	0,05	
Entschäumer Nalco-Exxon EC9060A		100,00

[0101] Nachdem nicht umgesetzte Monomere aus diesem stabilen Latex durch Wasserdampfdestillation entfernt worden waren, wurde festgestellt, dass ein Feststoffgehalt von 20,5%, ein Gehalt an gebundenem Styrol von 50,6% und eine Mooney ML 1+4-Viskosität von 13 vorlagen.

[0102] Eine Mischung von 222.646 brit. Pfd. (100.992 kg) des Latex mit hoher Viskosität und 184.828 brit. Pfd. (83.838 kg) des Latex mit niedriger Viskosität (55%:45% Mischung, bezogen auf das Trockengewicht) wurde in einem Rürtank hergestellt. Zu dieser Latexmischung wurden 2.105 brit. Pfd. (955 kg) einer 50% aktiven Goodyear Wingstay® C-Antioxidationsmittel-Emulsion zugegeben.

[0103] Der Latex wurde mit einem herkömmlichen kontinuierlichen Verfahren koaguliert und getrocknet. Der Latex wurde mit einer Rate von 800 brit. Pfd./min (362 kg/min) koaguliert. Schwefelsäure wurde zum Koagulationsbehälter zugegeben, um einen pH von 3,7 aufrechtzuerhalten. Zum Koagulationsbehälter wurden auch Kochsalzlösung (23% wässrige Lösung von Natriumchlorid) mit 29 brit. Pfd./min (13 kg/min) und PM1969 Ethylenaminmischung von Union Carbide mit 0,06 brit. Pfd./min zugegeben. Die Polymerkrümel wurden bezüglich der Koagulationsmittel gespült und dann in einem Einschneckenextruder entwässert. Das Polymer wurde dann in einem gasbefeuerten Förderbandtrockner mit 210°F in einem Durchgang auf weniger als 0,5% Feuchtigkeitsgehalt getrocknet. Das fertige Polymer hatte einen Gehalt an gebundenem Styrol von 35,7% und eine Mooney ML 1+4-Viskosität von 52.

Beispiele 11 bis 13

[0104] In diesem Experiment wurde eine Mischung von hochmolekularem Emulsions-SBR, der durch herkömmliche Emulsionspolymerisation hergestellt worden war, und von niedermolekularem Emulsions-SBR, der durch herkömmliche Emulsionspolymerisation hergestellt worden war, erstellt und in einen gewöhnlichen, mit Kieselsäure verstärkten Reifenlaufflächen-Kautschuk compoundiert. Dieser Kautschuk wurde vulkanisiert und seine physikalischen Eigenschaften wurden mit denen von ähnlichen Compounds verglichen, die mit gewöhnlichen Emulsions-SBR und gewöhnlichem Lösungs-SBR erstellt worden waren. Das hochmolekulare SBR in der Mischung enthielt 23,5% gebundenes Styrol und besaß eine Mooney M+L 1+4-Viskosität von etwa 111. Der niedermolekulare SBR in der Mischung enthielt 50% gebundenes Styrol und besaß eine Mooney M+L 1+4-Viskosität von etwa 15. Das Gewichtsverhältnis von hochmolekularem SBR zu niedermolekularem SBR in der Mischung war 50:50.

[0105] Die Kautschukcompounds wurden hergestellt durch Mischen von 70 Teilen der 3 unterschiedlichen SBR-Kautschuke mit 37,5 Teilen Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt (enthaltend 7,5 Teile hocharomatiches Verarbeitungsöl), 60 Teilen Kieselsäure, 5 Teilen Si-69-Kieselsäure-Haftvermittler auf 5 Teilen Ruß N330 als Träger, 26,25 Teilen hocharomatichem Verarbeitungsöl, 2 Teilen Agerite Resin D-Antioxidationsmittel (polymerisiertes 1,2-Dihydro-2,24-trimethylchinolin), 3 Teilen Zinkoxid, 1,25 Teilen Wingstay® 100, para-Phenyldiamin-Antioxidationsmittel, 1,8 Teilen N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid, 1,45 Teilen Diphenylguanidin-Beschleuniger und 1,6 Teilen Schwefel. Die Kautschukformulierungen wurden dann vulkanisiert und bewertet, um die physikalischen Eigenschaften zu bestimmen. Die Werte tan delta der vulkanisierten Kautschukmischungen bei 0°C und 60°C sind in Tabelle III angegeben. tan delta wird mit einem dynamischen mechanischen Prüfgerät im Zugmodus bei 11 Hz und einem Verformungsbereich von 0,01 % bis 15% gemessen.

Tabelle III

Beispiel	tan delta bei 0°C	tan delta bei 60°C
11 – neuer Emulsions-SBR	0,26	0,06
12 – gewöhnlicher Lösungs-SBR	0,09	0,07
13 – FIM-Emulsions-SBR	0,11	0,07

[0106] Der Einsatz der Emulsions-SBR-Mischung der Erfindung in dem mit Kieselsäure gefüllten, componierte Kautschuk führte zu einem hohen Wert tan delta bei 0°C und einem niedrigen Wert tan delta bei 60°C. Dies weist auf gutes Traktionsverhalten und einen guten Rollwiderstand hin. Tatsächlich besaß die vulkanisierte Kautschukmischung, die mit dem Emulsionskautschuk der Erfindung erstellt wurde, einen tan delta-Wert bei 0°C, der größer war als bei der vulkanisierten Kautschukprobe, die mit dem herkömmlichen Emulsions-SBR erstellt wurde. Bemerkenswerterweise besaß die vulkanisierte Kautschukmischung, die mit dem Emulsionskautschuk der Erfindung erstellt wurde, auch einen tan delta-Wert bei 60°C, der praktisch gleich war wie bei der vulkanisierten Kautschukprobe, die mit dem herkömmlichen Emulsions-SBR erstellt wurde.

[0107] Der Styrol-Butadien-Kautschuk der Erfindung weist gewöhnlich einen tan delta bei 0°C im Bereich von 0,20 bis 0,40 und einen tan delta bei 60°C im Bereich von 0,03 bis 0,10 auf, nachdem er in einer Kautschukmischung vulkanisiert wurde, die 70 Gew.-Teile des Styrol-Butadien-Kautschuks, 30 Gew.-Teile Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, 33,75 Gew.-Teile hocharomatiches Verarbeitungsöl, 60 Gew.-Teile Kieselsäure, 5 Teile Si-69-Kieselsäure-Haftvermittler auf 5 Teilen Ruß N330 als Träger, 2 Teile Agerite Resin D-Antioxidationsmittel (polymerisiertes 1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylchinolin), 3 Teile Zinkoxid, 1,25 Teile Wingstay® 100, para-Phenyldiamin-Antioxidationsmittel, 1,8 Teile N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid, 1,45 Teile Diphenylguanidin-Beschleuniger und 1,6 Teile Schwefel enthält. In den meisten Fällen besitzen die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzungen der Erfindung einen tan delta bei 0°C im Bereich von 0,22 bis 0,35 und einen tan delta bei 60°C im Bereich von 0,04 bis 0,08, nachdem sie in solchen Kautschukmischung vulkanisiert wurden. Es ist allgemein bevorzugt, dass die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzungen der Erfindung einen tan delta bei 0°C im Bereich von 0,25 bis 0,27 und einen tan delta bei 60°C im Bereich von 0,05 bis 0,07 besitzen, nachdem sie in solchen Kautschukmischung vulkanisiert wurden.

[0108] Obwohl gewisse repräsentative Ausführungsformen und Details zur Erläuterung der vorliegenden Erfindung gezeigt worden sind, ist es für den Fachmann offenkundig, dass verschiedene Änderungen und Modifikationen darin vorgenommen werden können, ohne den Umfang der vorliegenden Erfindung zu verlassen.

Patentansprüche

1. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung, welche umfasst (a) einen hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens 300.000 und (d) einen niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von weniger als 280.000, wobei das Verhältnis von hochmolekularem Styrol-Butadien-Kautschuk zu niedermolekularem Styrol-Butadien-Kautschuk im Bereich von 80:20 bis 25:75 liegt und wobei der Gehalt an gebundenem Styrol des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks sich vom Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks um mindestens 5 Prozentpunkte unterscheidet.
2. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an gebundenem Styrol des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks sich von dem Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks um mindestens 10 Prozentpunkte unterscheidet.
3. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der hochmolekulare Styrol-Butadien-Kautschuk ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts aufweist, das im Bereich von 400.000 bis 1.750.000 liegt, und wobei der niedermolekulare Styrol-Butadien-Kautschuk ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts aufweist, das im Bereich von 70.000 bis 270.000 liegt.
4. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an gebundenem Styrol des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks sich vom Gehalt an gebundenem Styrol von dem niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk um

mindestens 15 Prozentpunkte unterscheidet.

5. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der hochmolekulare Styrol-Butadien-Kautschuk ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts aufweist, das im Bereich von 1.000.000 bis 1.500.000 liegt, und wobei der niedermolekulare Styrol-Butadien-Kautschuk ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts aufweist, das im Bereich von 120.000 bis 260.000 liegt.

6. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von hochmolekularem Styrol-Butadien-Kautschuk zu niedermolekularem Styrol-Butadien-Kautschuk im Bereich von 70:30 bis 30:70 liegt.

7. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von hochmolekularem Styrol-Butadien-Kautschuk zu niedermolekularem Styrol-Butadien-Kautschuk im Bereich von 60:40 bis 40:60 liegt.

8. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an gebundenem Styrol des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks sich vom Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks um 5 Prozentpunkte bis 40 Prozentpunkte unterscheidet.

9. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an gebundenem Styrol des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks sich vom Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks um 10 Prozentpunkte bis 30 Prozentpunkte unterscheidet.

10. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an gebundenem Styrol des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks sich vom Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks um 15 Prozentpunkte bis 25 Prozentpunkte unterscheidet.

11. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass sie Struktureinheiten umfasst, die von Styrol und 1,3-Butadien abgeleitet sind, wobei die Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung ein Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt durch thermische Feld-Fluss-Fraktionierung, aufweist, das im Bereich von 50.000 bis 150.000 liegt, und wobei der Styrol-Butadien-Kautschuk ein Verhältnis von Lichtstreuung zu Brechungsindex aufweist, das im Bereich von 1,8 bis 3,9 liegt.

12. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt durch thermische Feld-Fluss-Fraktionierung, im Bereich von etwa 60.000 bis 145.000 liegt und dass der Styrol-Butadien-Kautschuk ein Verhältnis von Lichtstreuung zu Brechungsindex aufweist, das im Bereich von 2,0 bis 3,8 liegt.

13. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt durch thermische Feld-Fluss-Fraktionierung, im Bereich von 75.000 bis 140.000 liegt und dass der Styrol-Butadien-Kautschuk ein Verhältnis von Lichtstreuung zu Brechungsindex aufweist, das im Bereich von 2,1 bis 3,7 liegt.

14. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt durch thermische Feld-Fluss-Fraktionierung, im Bereich von 90.000 bis 135.000 liegt und dass der Styrol-Butadien-Kautschuk ein Verhältnis von Lichtstreuung zu Brechungsindex aufweist, das im Bereich von 2,2 bis 3,0 liegt.

15. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie Struktureinheiten umfasst, die von Styrol und 1,3-Butadien abgeleitet sind, wobei eine Kurve von log Frequenz gegen Speichermodul der Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung eine Kurve von log Frequenz gegen Verlustmodul der Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung bei einer Frequenz im Bereich von 0,001 Radian pro Sekunde bis 100 Radian pro Sekunde schneidet, durchgeführt bei 90°C bis 120°C unter Verwendung paralleler Plattengeometrie im dynamischen Schwingungsfrequenzweep des Styrol-Butadien-Kautschuks.

16. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Kurve von log Frequenz gegen Speichermodul die Kurve von log Frequenz gegen Verlustmodul bei einer Frequenz im Bereich von 0,001 Radian pro Sekunde bis 10 Radian pro Sekunde schneidet.

17. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Kurve von log Frequenz gegen Speichermodul die Kurve von log Frequenz gegen Verlustmodul bei einer Frequenz im Bereich von 0,01 Radian pro Sekunde bis 5 Radian pro Sekunde schneidet.

18. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Kurve von log Frequenz gegen Speichermodul die Kurve von log Frequenz gegen Verlustmodul bei einer Frequenz im Bereich von 0,05 Radian pro Sekunde bis 1 Radian pro Sekunde schneidet.

19. Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung wie in irgendeinem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Speichermodul bei einer Frequenz von 0,1 Radian pro Sekunde kleiner ist als der Verlustmodul und worin der Speichermodul bei einer Frequenz von 100 Radian pro Sekunde größer ist als der Verlustmodul.

20. Styrol-Butadien-Kautschuklatex, der dadurch gekennzeichnet ist, dass er umfasst (a) Wasser, (b) einen Emulgator, (c) einen hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens 300.000 und (d) einen niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von weniger als 280.000, wobei das Verhältnis des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks zum niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuk im Bereich von 80:20 bis 25:75 liegt und wobei der Gehalt an gebundenem Styrol des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks sich vom Gehalt an gebundenem Styrol des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks um mindestens 10 Prozentpunkte unterscheidet.

21. Verfahren zur Herstellung einer Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 19, welches umfasst das Mischen der Emulsion des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks mit der Emulsion des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks und das Cokagulieren der Latexmischung.

22. Verfahren wie in Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Latex des hochmolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks und des niedermolekularen Styrol-Butadien-Kautschuks durch ein Verfahren hergestellt werden, welches umfasst (1) das Zuführen von Wasser, einem Seifensystem, einem Radikalbildner, 1,3-Butadien-Monomer und Styrol-Monomer in eine erste Polymerisationszone, (2) das Polymerisieren von 1,3-Butadien-Monomer und Styrol-Monomer in der ersten Polymerisationszone zu einem Monomerumsatz, der im Bereich von etwa 15% bis etwa 40% liegt, um ein Polymerisationsmedium mit geringem Umsatz herzustellen, (3) das Zuführen des Polymerisationsmediums mit geringem Umsatz in eine zweite Polymerisationszone, (4) das Zuführen einer zusätzlichen Menge von 1,3-Butadien-Monomer und einer zusätzlichen Menge von Styrol-Monomer in die zweite Polymerisationszone und (5) das Fortsetzen der Copolymerisation, bis ein Monomerumsatz von mindestens etwa 50% erreicht wird, um den Latex des Styrol-Butadien-Kautschuks herzustellen.

23. Reifen, welcher eine allgemein toroidale Karkasse mit einer Außenumfangslauffläche, zwei beabstandeten Wülsten, mindestens einer Lage, die sich von Wulst zu Wulst erstreckt, und Seitenwänden, die sich radial von der Lauffläche zu den Wülsten erstreckt und diese verbindet, beinhaltet, wobei die Lauffläche für den Bodenkontakt ausgelegt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Lauffläche eine in irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche angegebene Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung umfasst.

24. Reifen wie in Anspruch 23 angegeben, dadurch gekennzeichnet, dass die Lauffläche ferner einen Kautschuk umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Naturkautschuk, cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-Gehalt, Polybutadienkautschuk mit hohem Vinylgehalt, Polybutadienkautschuk mit mittlerem Vinylgehalt, trans-1,4-Polybutadien-Kautschuk mit hohem trans-Gehalt, Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk, Styrol-Isopren-Butadien-Kautschuk, Styrol-Isopren-Kautschuk, Isopren-Butadien-Kautschuk und 3,4-Polyisopren-Kautschuk.

25. Reifen wie in Anspruch 24 angegeben, dadurch gekennzeichnet, dass die Lauffläche ferner Naturkautschuk umfasst.

26. Reifen wie in Anspruch 24 angegeben, dadurch gekennzeichnet, dass die Lauffläche ferner Naturkau-

tschuk, cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-Gehalt und 3,4-Polyisopren-Kautschuk umfasst und wobei die Lauffläche 20 bis 60 Gew.-Teile Naturkautschuk, 5 bis 30 Gew.-Teile cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-Gehalt, 10 bis 50 Gew.-Teile Styrol-Butadien-Kautschukzusammensetzung und 5 bis 30 Gew.-Teile 3,4-Polyisopren-Kautschuks enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen