



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 14 033 T2** 2004.11.11

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 989 161 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 14 033.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 118 301.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **15.09.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.03.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.01.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.11.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08L 9/00**

**B60C 1/00, C08K 3/36, C08K 3/04,
C08L 7/00**

(30) Unionspriorität:

159663 24.09.1998 US

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**Sandstrom, Paul Harry, Ohio 44278, US; Smith,
Richard Robinson, Ohio 44223, US; Pyle, Kevin
James, Ohio 44685, US**

(54) Bezeichnung: **Reifen mit durch Kieselsäure verstärkter Lauffläche oder Seitenwandkomponente**

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

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

Beschreibung

Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft Kautschukzusammensetzungen für Anwendungen für Reifenlaufflächen- und Reifenseitenwand-Komponenten, die hergestellt werden durch aufeinanderfolgende Zugabe von gefällter Kieselsäure und spezifizierten Rußsorten zur Kautschukzusammensetzung. In einem Aspekt ist die Reifenlauffläche zur Verwendung bei relativ hohen Beanspruchungen gestaltet, wie z. B. bei Lastkraftwagenreifen. Bei solchen Kautschukzusammensetzungen für Reifenkomponenten handelt es sich um Kautschukzusammensetzungen, die mit gefällter Kieselsäure und spezifiziertem Ruß verstärkt sind und aus spezifizierten Elastomeren zusammengesetzt sind.

Hintergrund

[0002] Kautschukzusammensetzungen für Reifenlaufflächen, die für den Einsatz bei hohen Beanspruchungen bestimmt sind, wie z. B. Lastkraftwagenreifen, können mit gefällter Kieselsäure und Ruß verstärkt und aus verschiedenen Elastomeren zusammengesetzt sein.

[0003] Bei derartigen Reifen sind jedoch gewöhnlich besondere Erwägungen für die Reifenlaufflächen-Kautschukzusammensetzungen zu berücksichtigen.

[0004] Reifenlaufflächen für Personenwagen werden z. B. gewöhnlich mit einer zweckmäßigen Ausgewogenheit von relativ geringem Rollwiderstand im Hinblick auf Kraftstoffausnutzung und Laufflächenverschleiß und einer relativ hohen Traktion für die Kontrolle auf dem Straßenbelag verwendet.

[0005] Lastkraftwagenreifenlaufflächen sind aber normalerweise für den Einsatz bei relativ hohen Belastungen ausgelegt und das Traktionsverhalten der Kautschukzusammensetzung ist gewöhnlich nicht so bedeutsam, da die höhere Belastung, die auf dem Reifen selbst lastet, sich zur Traktion der Reifenlauffläche auf dem Straßenbelag addiert.

[0006] Es ist auch bedeutsam, dass solche Lastkraftwagenreifenlaufflächen gewöhnlich geeigneterweise aus Kautschukzusammensetzungen zusammengesetzt sind, die so ausgelegt sind, dass sie eine geringere Eigenerwärmung aufweisen, um die Betriebstemperatur der Reifenlauffläche zu verringern. Diese Kautschukzusammensetzungen zeigen häufig eine geringere Traktion zwischen Lauffläche und Straßenbelag, wobei mehr auf die Belastung auf den des Reifen zur Steigerung des Traktionsverhaltens der Lauffläche vertraut wird.

[0007] Dementsprechend wird für Lastkraftwagenreifenlaufflächen eine besondere Aufmerksamkeit gewöhnlich auf die Auswahl der Kautschukverstärkung, einschließlich der Auswahl der Rußverstärkung, ebenso wie auf die Auswahl der Elastomere, die mit der spezifizierten Verstärkung verwendet werden, für die gewöhnlich zweckmäßige Verringerung der Eigenerwärmung gelegt.

[0008] Es versteht sich, dass es wohlbekannt ist, verschiedene Materialien und Mengen von verschiedenen einzelnen Materialien für Reifenlaufflächen zu verwenden, wie z. B. gefällte Kieselsäure, eine ausgewählte Rußverstärkung, Kautschuk-Verarbeitungsöl, ebenso wie einzelne Elastomere, einschließlich Naturkautschuk, cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk und trans-1,4-Polybutadien-Kautschuk.

[0009] Es wird hier jedoch davon ausgegangen, dass für Lastkraftwagenreifenlaufflächen, die für den effektiven Transport großer Lasten ausgelegt sind, die Auswahl der Materialien mehr materialspezifisch und mehr spezifisch im Hinblick auf die Kombination der Materialien ist.

[0010] In einem anderen Aspekt der Erfindung werden auch Reifen mit Seitenwänden von einer spezifizierten Kautschukzusammensetzung bereitgestellt, die durch eine vorbeschriebene Reihenfolge der Zugabe von Ruß und gefällter Kieselsäure hergestellt wird.

[0011] Für Reifenseitenwände ebenso wie für Reifenlaufflächen weiß man, dass cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk für den Einsatz in den Kautschukzusammensetzungen vorgeschlagen worden ist.

[0012] Es wird jedoch davon ausgegangen, dass allgemein bekannt ist, dass der Einsatz von relativ großen Mengen von cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk in Kautschukzusammensetzungen, die auch eine relativ hohe Konzentration an Rußverstärkung enthalten, gewöhnlich zu einer unzureichend geringen Reißfestigkeit

(Laufflächenfestigkeit) führt.

[0013] Die Reißfestigkeit einer Kautschukzusammensetzung ist gewöhnlich eine sehr wichtige Kautschukeigenschaft sowohl für Reifenlaufflächen als auch für Reifenseitenwände.

[0014] Beispielhaft für Vorschläge für den Einsatz von trans-1,4-Polybutadien in verschiedenen Kautschukzusammensetzungen für verschiedene Reifenkomponenten, einschließlich Reifenlaufflächen, sind z. B. US-A-5174838 und 5386865.

[0015] Es ist anerkannt, dass einige Formen von trans-1,4-Polybutadien von elastomerer Natur sind und einige Formen, gewöhnlich etwas in Abhängigkeit von der Mikrostruktur, tatsächlich mindestens einen Schmelzpunkt aufweisen und daher im unvulkanisierten Zustand und vor dem Mischen mit Elastomeren eher ein thermoplastisches Harz darstellen. Man kann sie daher hier vielleicht im unvulkanisierten Zustand als "trans-1,4-Polybutadien-Harze" bezeichnen.

[0016] Beim Mischen und bei der Schwefelvulkanisation mit verschiedenen Schwefelvulkanisierbaren Elastomeren werden diese trans-1,4-Polybutadien-Harze anscheinend elastomer.

[0017] Diese Erfindung ist hauptsächlich auf den Befund der Verwendung von materialspezifischen Kombinationen von bekannten Naturkautschuken oder synthetischen Kautschuken zusammen mit einem oder mehreren ausgewählten Elastomeren auf Basis von Butadien in Kombination mit speziellen teilchenförmigen Verstärkungen und mit Verarbeitungsöl in spezifizierten Mengen für die Zwecke von Reifenlaufflächen und Reifenseitenwänden gerichtet, wobei es erforderlich ist, dass die gefällte Kieselsäure und der Ruß in einer vorgeschriebenen Zugabereihenfolge bereitgestellt werden. Es wird angenommen, dass die beschriebene Herstellung dieser materialspezifischen Kombinationen, die definierte Mengen dieser Materialien spezifizieren, neu und erfinderisch ist, insbesondere für derartige Lastkraftwagenreifenlaufflächen.

[0018] Die Kautschukzusammensetzung selbst kann in starker Abhängigkeit von der Auswahl des Rußes auch als Reifenseitenwand oder für andere Reifenkomponenten oder in Gummiraupen, Förderbändern oder für andere industrielle Produktanwendungen geeignet sein.

[0019] In der Beschreibung der Erfindung können die Ausdrücke "Kautschuk" und "Elastomer", wenn hier verwendet, miteinander austauschbar verwendet werden, sofern nicht anders beschrieben. Die Ausdrücke "Kautschukzusammensetzung", "compoundierter Kautschuk" und "Kautschukcompound", wenn hier verwendet, werden hier miteinander austauschbar verwendet, um sich auf "Kautschuk, der mit verschiedenen Bestandteilen und Materialien gemischt worden ist" zu beziehen, und diese Ausdrücke sind dem Fachmann auf dem Gebiet des Kautschukmischens oder der Kautschukcompoundierung wohlbekannt.

[0020] In der Beschreibung der Erfindung bezieht sich der Ausdruck "ThK", wenn hier verwendet und entsprechend gängiger Praxis, auf "Teile eines betreffenden Materials pro 100 Gew.-Teile Kautschuk oder Elastomer", der bzw. das in dieser Erfindung das vorstehend genannte trans-1,4-Polybutadien-Harz einschließen soll.

[0021] Eine Bezugnahme auf eine Tg des Elastomers bezieht sich auf eine "Glasübergangstemperatur", die geeigneterweise durch ein Differentialscanning-Kalorimeter mit einer Heizrate von 10°C pro Minute bestimmt werden kann.

[0022] Ein Schmelzpunkt des Polymers, insbesondere des genannten unvulkanisierten Polymers vom trans-1,4-Polybutadien-Harztyp, kann geeigneterweise durch Einsatz eines Differentialscanning-Kalorimeters bei einer Heizrate von 10°C pro Minute bestimmt werden. Dieses Verfahren zur Schmelzpunktbestimmung ist dem Fachmann auf dem Gebiet wohlbekannt.

[0023] Eine Herstellung eines trans-1,4-Polybutadien-Harzes und dessen Charakterisierung kann ohne weiteres in US-A-5089574 gefunden werden.

Zusammenfassung und Durchführung der Erfindung

[0024] Nach der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer Kautschukzusammensetzung bereitgestellt, welches bezogen auf 100 Gew.-Teile (ThK) Elastomere auf Dienbasis umfasst (A) das Mischen von (1) 20 bis 60 ThK cis-1,4-Polyisopren-Elastomer mit einer Tg im Bereich von -65 bis -75°C und (2) 40 bis 80 ThK von (a) trans-1,4-Polybutadien-Kautschuk mit einer Tg im Bereich von -70 bis -80°C und cis-1,4-Polybutadi-

en-Kautschuk mit einer Tg in einem Bereich von -100 bis -110°C in einem Gewichtsverhältnis von trans-1,4-Polybutadien zu cis-1,4-Polyisopren in einem Bereich von 3/1 bis 1/3 oder (b) cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk mit einer Tg in einem Bereich von -100 bis -110°C , (B) 40 bis 80 ThK Ruß- und gefällter Kieselsäure-Verstärkungsfüllstoff umfassend 20 bis 60 ThK gefällte Kieselsäure und 15 bis 60 ThK Ruß und (C) mindestens einen Kieselsäure-Haftvermittler mit einer Gruppe, die mit Silanolgruppen auf der Oberfläche der Kieselsäure reaktiv ist, und einer zusätzlichen Gruppe, die mit den genannten Elastomeren wechselwirkt, und (D) 0 bis 10 ThK, alternativ 5 bis 10 ThK, Kautschuk-Verarbeitungsöl, wobei der Ruß ausgewählt ist aus einem ersten Ruß mit einem DBP-Wert in einem Bereich von 100 bis 150 $\text{cm}^3/100\text{ g}$ und einer Iodzahl in einem Bereich von 90 bis 150 g/kg oder einem zweiten Ruß mit einem DBP-Wert im Bereich von 65 bis 130 $\text{cm}^3/100\text{ g}$ und einer Iodzahl in einem Bereich von 25 bis 85 g/kg , wobei das Verfahren umfasst (1) das Mischen der genannten Elastomere und von Ruß, ausschließlich Kieselsäure und Schwefelvulkanisationsmittel, in einem Kautschuk-Innenmischer in einer ersten vorbereitenden Kautschuk-Innenmischstufe über einen Zeitraum von 1 bis 10 min auf eine Temperatur im Bereich von 150 bis 180°C , (2) das Mischen der gefällten Kieselsäure und des Kieselsäure-Haftvermittlers, ausschließlich von Ruß und von Schwefelvulkanisationsmittel, in mindestens einem Kautschuk-Innenmischer in einer zusätzlichen, anschließenden, vorbereitenden Kautschuk-Innenmischstufe über einen Zeitraum von 1 bis 10 min auf eine Temperatur von 100 bis 180°C , wobei das genannte Öl, falls verwendet, mit dem Ruß und/oder mit der Kieselsäure zugesetzt werden kann, und (3) das Mischen von einem oder mehreren Schwefelvulkanisationsmitteln in einem Kautschuk-Innenmischer in einer letzten Kautschuk-Innenmischstufe über einen Zeitraum von 1 bis 4 min auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 130°C , wobei die Kautschukzusammensetzung aus dem Kautschuk-Innenmischer beim Abschluss jeder Mischstufe entfernt und auf eine Temperatur unter 40°C abgekühlt wird.

[0025] Weiter wird entsprechend der Erfindung eine durch dieses Verfahren hergestellte Kautschukzusammensetzung bereitgestellt.

[0026] Noch weiter wird nach dieser Erfindung eine derartige Kautschukzusammensetzung als Schwefelvulkanisierte Kautschukzusammensetzung bereitgestellt.

[0027] In noch weiterer Entsprechung mit der Erfindung wird eine Kautschukzusammensetzung, die durch das Verfahren der Erfindung hergestellt wird, wobei der genannte Ruß der genannte erste Ruß ist, und ferner ein Reifen mit einer Lauffläche von einer derartigen Kautschukzusammensetzung bereitgestellt.

[0028] In weiterer Entsprechung mit der Erfindung wird eine Kautschukzusammensetzung, die hergestellt ist durch das Verfahren der Erfindung, worin der genannte Ruß der genannte zweite Ruß ist, und ferner ein Reifen mit mindestens einer Komponente seiner Seitenwand aus einer derartigen Kautschukzusammensetzung bereitgestellt.

[0029] Daher wird nach einem Aspekt der Erfindung eine Kautschukzusammensetzung in einer aufeinanderfolgenden Reihe von mindestens zwei gesonderten und einzelnen vorbereitenden Kautschuk-Innenmischschritten oder -stufen hergestellt, in denen das Elastomer auf Dienbasis zuerst mit dem vorbeschriebenen Ruß gemischt wird, dann die Kieselsäure in einem anschließenden, gesonderten Mischschritt zugegeben wird und ein letzter Mischschritt folgt, bei dem Vulkanisationsmittel bei einer niedrigeren Temperatur und für einen deutlich kürzeren Zeitraum zugemischt werden.

[0030] Dieses aufeinanderfolgende Mischen, welches die Zugabe von Ruß und Kieselsäure in getrennten Mischschritten erfordert, kann hier manchmal als "Kaskadenmischen" bezeichnet werden.

[0031] Auf diese Weise unterscheidet sich dieses Mischverfahren von einer einfachen, aufeinanderfolgenden Zugabe von Bestandteilen in einem Mischverfahren, bei dem nur ein vorbereitender Mischschritt gefolgt von einem letzten Mischschritt für die Zugabe der Vulkanisationsmittel verwendet wird. Es ist erforderlich, dass nach jedem Mischschritt die Kautschukmischung tatsächlich aus dem Kautschukmischer entfernt und auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 20°C gekühlt wird und dann zurück in einen Kautschuk-Innenmischer für den nächsten folgenden Mischschritt oder die nächste folgende Mischstufe gegeben wird.

[0032] Bei der Durchführung beträgt das bevorzugte Gewichtsverhältnis von Kieselsäure zu Ruß für die Kautschukzusammensetzungen 1/1 bis 3/1.

[0033] Es ist ein bedeutsamer Aspekt der Erfindung, dass für die Herstellung der Kautschukzusammensetzung der Ruß und Elastomere in Abwesenheit von Kieselsäure und Kieselsäure-Haftvermittler gemischt wer-

den, wobei anschließend in einem gesonderten, folgenden Mischschritt die Kieselsäure und der Kieselsäure-Haftvermittler mit der Elastomer/Ruß-Mischung gemischt werden.

[0034] Durch Einsatz eines derartigen Verfahrens ist festgestellt worden, dass im Vergleich zum Mischen von Elastomer, Ruß, Kieselsäure und Kieselsäure-Haftvermittler im gleichen Mischschritt die gewählten Solleigenschaften für die Kautschukzusammensetzungen dieser Patentanmeldung besser erreicht werden.

[0035] Ein anderer bedeutsamer Aspekt der Erfindung ist die Auswahl von Ruß in Kombination mit dem vorstehend genannten, sequentiellen Mischverfahren. Insbesondere ist für diese Erfindung der erste Ruß (a) für eine Reifenlaufflächenzusammensetzung erforderlich und der zweite Ruß (b) für eine Kautschukzusammensetzung für eine Reifenaußenseitenwand erforderlich.

[0036] Für diese Erfindung wird insbesondere Ruß (a) für eine Reifenlaufflächen-Kautschukzusammensetzung verwendet, da er einen relativ hohen Modul und eine gute Abriebbeständigkeit bei der Kautschukzusammensetzung fördert.

[0037] Somit hängt die Auswahl des Rußes von dem beabsichtigten Einsatz der Kautschukzusammensetzung ab.

[0038] Ein weiterer bedeutsamer Aspekt der Erfindung ist der materialspezifische Einsatz einer vorbeschriebenen Kombination von bekannten Elastomeren auf Dienbasis, wie insbesondere cis-1,4-Polyisopren-Kautschuk (natürlich oder synthetisch, wobei natürlich bevorzugt ist), in Kombination entweder mit trans-1,4-Polybutadien- und cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk oder mit cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk in der Reifenlaufflächen-Kautschukzusammensetzung in dem Fall, bei dem Reifenlaufflächenkautschuk mit gefällter Kieselsäure mit einer definierten Menge an spezifizierter Rußverstärkung und einer minimalen Menge an Kautschuk-Verarbeitungsöl, d. h. maximal 10 ThK und vorzugsweise 0 ThK Kautschuk-Verarbeitungsöl, verstärkt wird.

[0039] Die Einschränkung des Kautschuk-Verarbeitungsöls wird hier als bedeutsam angesehen, da hier davon ausgegangen wird, dass höhere Gehalte (Mengen) Verarbeitungsöl eine negative Wirkung auf den gewünschten Abrieb, den gewünschten Modul und die gewünschte Reißfestigkeit der Kautschukzusammensetzung haben – wobei es sich um zweckmäßige Eigenschaften für eine Kautschukzusammensetzung für eine Reifenlauffläche oder eine Reifenaußenseitenwand handelt.

[0040] Es wird hier davon ausgegangen, dass der Einsatz von cis-1,4-Polyisopren-Elastomer, insbesondere Naturkautschuk, mit einer relativ sehr geringen Tg im Bereich von -65 bis 75°C bedeutsam und vorteilhaft für die Reifenlauffläche als mögliches Phasen-Kompatibilisierungsmittel für die materialspezifischen trans-1,4-Polybutadien- und cis-1,4-Polybutadien-Kautschuke mit Tg im Bereich von -75 bis -110°C ist, insbesondere wenn die beiden Polybutadien-Kautschuke in Kombination miteinander verwendet werden.

[0041] Die Anwesenheit des trans-1,4-Polybutadien-Kautschuks in der Laufflächen-Kautschukzusammensetzung ist wichtig, da sie den Einsatz von höheren Gehalten (Mengen) von Polybutadien-Kautschuken für ein verbessertes Verschleißverhalten (DIN-Abriebwerte) ohne Verlust an Reißfestigkeit ermöglicht.

[0042] Es ist verständlich, dass die Verwendung der einzeln vorbeschriebenen Elastomere weder für eine Kautschukzusammensetzung für eine Reifenlauffläche noch für eine Kautschukzusammensetzung für eine Reifenaußenseitenwand neu ist. Die Neuheit beruht auf der Kombination der materialspezifischen Elastomere zusammen mit den materialspezifischen, geringen Gehalten an spezifiziertem Ruß und den geringen bis gar keinen Gehalten an Kautschuk-Verarbeitungsöl in Kombination mit dem speziellen Verfahren zur Herstellung der Kautschukzusammensetzungen.

[0043] Die Verwendung von relativ geringen Gehalten des spezifizierten Rußes in der vorbeschriebenen Laufflächen-Kautschukzusammensetzung ist wichtig, da sie relativ hohe Rückprallelastizitätswerte zur Verbesserung (Verringerung) des Reifenrollwiderstandes und der Reifenhaltbarkeit durch Förderung einer verringerten Eigenerwärmung und auf diese Weise einer kühlen Betriebstemperatur für eine Reifenlaufflächen-Kautschukzusammensetzung fördert.

[0044] Die Auswahl eines speziellen und relativ minimalen Bereichs an Rußsorten selbst ist wichtig, da der höher strukturierte Ruß (a) (feinere Teilchengröße), der durch einen relativ hohen DBP-Wert im Bereich von 110 bis 160 und eine begleitende Iodzahl im Bereich von 90 bis 150 gekennzeichnet ist, eine höhere DIN-Abriebbeständigkeit für die Kautschukzusammensetzung fördert, während der geringer strukturierte Ruß (b) (grö-

ßere Teilchengröße), der durch einen deutlich geringeren DBP-Wert im Bereich von 70 bis 140 und eine begleitende Iodzahl von 30 bis 90 gekennzeichnet ist, hier für andere Reifenkomponenten als besser geeignet angesehen wird, insbesondere für eine Kautschukzusammensetzung für eine Außenseitenwand ebenso wie für Industrieprodukte, wie Bänder und Schläuche.

[0045] Veranschaulichend für den materialspezifischen Ruß (a) für Reifenlaufflächen sind z. B. N121, N110 und N234. Es ist verständlich, dass die Verwendung dieser Rußsorten für Kautschukzusammensetzungen für Reifenlaufflächen selbst nicht neu ist. Die Neuheit beruht auf der Verwendung dieser Rußsorten mit der materialspezifischen Kombination von Elastomeren ebenso wie auf den relativ begrenzten Einsatz von Kautschuk-Verarbeitungsöl in Kombination mit dem einschränkenden Herstellungsverfahren.

[0046] Die Charakterisierungen der DBP- und Iod-Werte für die Rußsorten und die Verfahren zu ihrer Bestimmung können ohne weiteres in The Vanderbilt Handbook, 13. Auflage (1990), Seiten 416–419 gefunden werden.

[0047] Fachleuten auf dem Gebiet ist ohne weiteres verständlich, dass die Kautschukzusammensetzung des Laufflächenkautschuks durch Verfahren compoundiert wird, die in der Technik der Kautschukcompoundierung allgemein bekannt sind, wie Mischen der verschiedenen Schwefel-vulkanisierbaren Konstituentenkautschuke mit verschiedenen, in herkömmlicher Weise verwendeten Additivmaterialien, wie z. B. Vulkanisationshilfsstoffen, wie Schwefel, Aktivatoren, Verzögerern und Beschleunigern, Verarbeitungsadditiven, wie Ölen, Harzen, einschließlich klebrigmachender Harze; Kieselsäure und Weichmachern, Füllstoffen, Pigmenten, Fettsäure, Zinkoxid, Wachsen, Antioxidationsmitteln und Ozonschutzmitteln, Peptisiermitteln und Verstärkungsmaterialien, wie z. B. Kieselsäure und Ruß. Wie den Fachleuten bekannt, werden in Abhängigkeit von der beabsichtigten Verwendung des Schwefel-vulkanisierbaren und Schwefel-vulkanisierten Materials (Gummis) die vorstehend genannten Additive ausgewählt und in üblichen Mengen in herkömmlicher Weise verwendet.

[0048] Bei der Durchführung hat das genannte trans-1,4-Polybutadien-Harz vorzugsweise eine Mikrostruktur, die gekennzeichnet ist durch einen trans-1,4-Gehalt von 80 bis 90%, einen Vinyl-1,2-Gehalt von 10 bis 15% und einen cis-1,4-Gehalt von 1 bis 5%.

[0049] Das genannte trans-1,4-Polybutadien-Harz ist vorzugsweise ferner durch ein Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) im Bereich von 150.000 bis 210.000 gekennzeichnet.

[0050] Dieses trans-1,4-Polybutadien-Harz hat vorzugsweise einen Heterogenitätsindex (HI) im Bereich von 2 bis 2,5, welcher für einen relativ engen Heterogenitätsindex (Verhältnis von Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) zu Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw)) repräsentativ ist. Ein enger Heterogenitätsindex ist häufig für verschiedene Zwecke wünschenswert.

[0051] Das trans-1,4-Polybutadien-Harz hat vorzugsweise einen Schmelzpunkt im Bereich von 38 bis 42°C.

[0052] Das trans-1,4-Polybutadien hat typischerweise eine Tg im Bereich von –70 bis –80°C.

[0053] Obwohl vielleicht nicht alle Aspekte der Erfindung vollständig verstanden sind, wird davon ausgegangen, dass die vorstehende genannte Mikrostruktur des trans-1,4-Polybutadien-Harzes wesentlich zu den Eigenschaften vom Typ eines thermoplastischen Harzes beiträgt, insbesondere die ziemlich harte und steife Erscheinung bei Temperaturen unter 30°C, wie 20 bis 25°C, und eine Schmelzpunkteigenschaft in einem Temperaturbereich von 30 bis 50°C.

[0054] Es wird auch davon ausgegangen, dass der gekennzeichnete Bereich des Mittels des Molekulargewichts (Mn) ebenso wie der relativ enge Heterogenitätsindex etwas zum vorstehend genannten harzartigen Verhalten vor dem Mischen mit den anderen Elastomeren beitragen können.

[0055] Es wird davon ausgegangen, dass das Formen einer Reifenkomponente durch übliche Mittel erfolgt, wie z. B. durch Extrusion der Kautschukzusammensetzung zur Bereitstellung einer geformten, unvulkanisierten Kautschukkomponente, wie z. B. einer Reifenlauffläche. Dieses Formen einer Reifenlauffläche ist den Fachleuten auf dem Gebiet wohlbekannt.

[0056] Es ist verständlich, dass der Reifen als Erzeugnis durch Formen und Schwefelhärten der Zusammensetzung seiner Komponenten bei einer erhöhten Temperatur (z. B. 140 bis 180°C) und erhöhtem Druck in einem geeigneten Formwerkzeug hergestellt wird. Diese Praxis ist den Fachleuten auf dem Gebiet wohlbekannt.

[0057] Daher wird in einem spezielleren Aspekt der Erfindung etwas in Abhängigkeit von der vorstehend genannten Auswahl des Rußes ein Reifen mit einer Laufflächenkomponente, d. h. einer äußeren Umfangsfläche, die für den Bodenkontakt ausgelegt ist, umfassend eine nach der Erfindung hergestellte Kautschukzusammensetzung bereitgestellt.

[0058] Nach einem weiteren Aspekt der Erfindung werden Reifen mit von Laufflächen verschiedenen Komponenten ebenso wie Komponenten von Industrieprodukten erwogen.

[0059] Veranschaulichend für die geringere Menge an zusätzlichen Elastomeren auf Dienbasis, d. h. bis zu einem Maximum von 5 ThK, falls überhaupt verwendet, sind z. B. Vinylpolybutadien-Kautschuke, insbesondere Polybutadien-Kautschuke mit mittlerem bis hohem Vinylgehalt mit einem Vinyl-1,2-Gehalt von 30 bis 85%, Styrol-Butadien-Copolymere, egal, ob durch wässrige Emulsions- oder organische Lösungspolymerisation hergestellt, Isopren/Butadien-Copolymere, Styrol/Isopren-Copolymere und Styrol/Isopren/Butadien-Terpolymere.

[0060] Gefällte Kieselsäuren sind z. B. solche, die durch Ansäuerung eines löslichen Silicats, z. B. Natriumsilicat, erhalten werden. Diese gefällten Kieselsäuren sind dem Fachmann auf dem Gebiet wohlbekannt.

[0061] Diese gefällten Kieselsäuren können z. B. durch eine BET-Oberfläche, gemessen unter Verwendung von Stickstoffgas, bevorzugt in einem Bereich von 40 bis 600 und häufiger im Bereich von 50 bis 300 m² pro g gekennzeichnet sein. Das BET-Verfahren zur Bestimmung der Oberfläche wird im Journal of the American Chemical Society, Bd. 60, S. 304 (1930), beschrieben.

[0062] Die Kieselsäure (Silica) kann auch typischerweise durch einen Dibutylphthalat (DBP)-Absorptionswert im Bereich von 100 bis 400 und gewöhnlicher 150 bis 300 gekennzeichnet sein.

[0063] Die Kieselsäure wird gewöhnlich in Verbindung mit einem Kieselsäure-Haftvermittler verwendet, um die Kieselsäure mit dem oder den Elastomeren zu verbinden und so die Elastomer-Verstärkungswirkung der Kieselsäure zu verstärken.

[0064] Diese Haftvermittler können z. B. mit den Kieselsäureteilchen vorgemischt oder vorumgesetzt werden oder der Kautschukmischung während der Kautschuk/Kieselsäure-Verarbeitungs- oder -Mischstufe zugesetzt werden. Wenn der Haftvermittler und die Kieselsäure gesondert zur Kautschukmischung während der Kautschuk/Kieselsäure-Misch- oder -Verarbeitungsstufe zugegeben werden, wird davon ausgegangen, dass der Haftvermittler sich dann mit der Kieselsäure in situ verbindet.

[0065] Diese Haftvermittler sind insbesondere manchmal aus einem Silan zusammengesetzt, das eine Konstituentenkomponente oder eine Gruppe aufweist (der Silanteil), die in der Lage ist, mit der Kieselsäureoberfläche, d. h. den Silanolgruppen auf der Kieselsäureoberfläche, zu reagieren, und auch eine Konstituentenkomponente oder eine Gruppe aufweist, die in der Lage ist, mit dem Kautschuk zu reagieren, insbesondere einem Schwefel-vulkanisierbaren Kautschuk, der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen oder Ungesättigtheit enthält. Auf diese Weise wirkt dann der Haftvermittler als Verbindungsbrücke zwischen der Kieselsäure und dem Kautschuk und verbessert dadurch dem Kautschukverstärkungsaspekt der Kieselsäure.

[0066] Zahlreiche Haftvermittler werden zur Verwendung zusammen mit Kieselsäure und Kautschuk gelehrt, wie z. B. Silan-Haftvermittler mit einer Polysulfidkomponente oder -struktur, wie z. B. ein Bis(3-alkoxysilylalkyl)polysulfid, worin die Alkylreste für die Alkoxygruppe aus Methyl- und Ethylresten ausgewählt sind, der Alkylrest für den Silanteil aus Ethyl-, Propyl- und Butylresten ausgewählt ist und die Polysulfidbrücke durchschnittlich oder von (a) 2 bis 6 und einen Durchschnitt von 2,1 bis 2,8 Schwefelatomen oder (b) 2 bis 8 und einen Durchschnitt von 3,5 bis 4,5 Schwefelatomen enthält. Ein veranschaulichendes Beispiel für diesen Haftvermittler ist Bis(3-triethoxysilylpropyl)polysulfid mit (a) 2 bis 6 und einem Durchschnitt von 2,1 bis 2,8 Schwefelatomen in der Polysulfidbrücke oder (b) 2 bis 8 und einem Durchschnitt von 3,5 bis 4,5 Schwefelatomen in der Polysulfidbrücke.

[0067] Den Fachleuten auf dem Gebiet ist ohne weiteres verständlich, dass die Kautschukzusammensetzung durch Verfahren compounding wird, die auf dem Gebiet der Kautschukcompounding allgemein bekannt sind, wie Mischen der verschiedenen Schwefel-vulkanisierbaren Konstituentenkautschuke mit verschiedenen, in üblicher Weise verwendeten Additivmaterialien, wie z. B. Vulkanisationshilfsstoffen, wie Schwefel, Aktivatorn, Verzögerern und Beschleunigern, Verarbeitungsadditiven, wie Ölen, Harzen, einschließlich klebrigmachender Harze, Kieselsäuren und Weichmachern, Füllstoffen, Pigmenten, Fettsäure, Zinkoxid, Wachsen, An-

tiooxidationsmitteln und Ozonschutzmitteln, Peptisiermitteln und Verstärkungsmaterialien, wie z. B. Ruß. Wie den Fachleuten auf dem Gebiet bekannt, werden in Abhängigkeit von der beabsichtigten Verwendung des Schwefel-vulkanisierbaren und Schwefel-vulkanisierten Materials (Gummis) die oben genannten Additive ausgewählt und in gewöhnlichen Mengen in herkömmlicher Weise verwendet.

[0068] Die Menge an Verarbeitungshilfsstoffen für die Durchführung der Erfindung kann 0 bis 10 ThK betragen. Derartige Verarbeitungshilfsstoffe können z. B. aromatische, naphthenische und/oder paraffinische Verarbeitungssöle einschließen. Typische Mengen an Antioxidationsmitteln umfassen 1 bis 5 ThK. Veranschaulichende Beispiele für Antioxidationsmittel können Diphenyl-p-phenylendiamin und andere sein, wie z. B. solche, die im The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), Seiten 344–346 offenbart sind. Typische Mengen von Ozonschutzmitteln umfassen 1 bis 5 ThK. Typische Mengen von Fettsäuren, falls verwendet, die Stearinsäure einschließen können, umfassen 0,5 bis 3 ThK. Typische Mengen von Zinkoxid umfassen 1 bis 5 ThK. Typische Mengen von Wachsen umfassen 1 bis 5 ThK. Häufig werden mikrokristalline Wachse verwendet. Typische Mengen von Peptisiermitteln umfassen 0,1 bis 1 ThK. Typische Peptisiermittel können z. B. Pentachlorthiophenol und Dibenzamidodiphenyldisulfid sein.

[0069] Die Vulkanisation wird in Anwesenheit eines Schwefelvulkanisationsmittels durchgeführt. Beispiele für geeignete Schwefelvulkanisationsmittel beinhalten elementaren Schwefel (freien Schwefel) oder schwefelabgebende Vulkanisationsmittel, z. B. ein Amindisulfid, polymeres Polysulfid oder Schwefel-Olefin-Addukte. Vorzugsweise ist das Schwefelvulkanisationsmittel elementarer Schwefel. Wie den Fachleuten auf dem Gebiet bekannt, werden Schwefelvulkanisationsmittel in Mengen im Bereich von 0,5 bis 4 ThK oder sogar in manchen Fällen bis zu 8 ThK verwendet, wobei ein Bereich vom 1,5 bis 2,5 und manchmal von 2 bis 2,5 bevorzugt ist.

[0070] Beschleuniger werden verwendet, um die Zeit und/oder die Temperatur zu regulieren, die für die Vulkanisation erforderlich sind, und um die Eigenschaften des Vulkanisats zu verbessern. In einer Ausführungsform kann ein einzelnes Beschleunigersystem verwendet werden, d. h. ein primärer Beschleuniger. Herkömmlicherweise und bevorzugt werden ein oder mehrere primäre Beschleuniger in Gesamtmengen im Bereich von 0,5 bis 4 ThK, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 ThK, verwendet. In einer anderen Ausführungsform kann eine Kombination von einem primären und einem sekundären Beschleuniger verwendet werden, wobei der sekundäre Beschleuniger in geringeren Mengen (von 0,05 bis 3 ThK) verwendet wird, um zu aktivieren und die Eigenschaften des Vulkanisats zu verbessern. Man kann erwarten, dass Kombinationen dieser Beschleuniger eine synergistische Wirkung auf die Endigenschaften bilden, die etwas besser sind als solche, die durch die Verwendung jedes Beschleunigers allein gebildet werden. Außerdem können Beschleuniger mit verzögerter Wirkung verwendet werden, die bei normalen Verarbeitungstemperaturen nicht beeinflusst werden, aber eine zufriedenstellende Vulkanisation bei gewöhnlichen Vulkanisationstemperaturen bilden. Es können auch Vulkanisationsverzögerer verwendet werden. Geeignete Arten von Beschleunigern, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Amine, Disulfide, Guanidine, Thioharnstoffe, Thiazole, Thiurame, Sulfenamide, Dithiocarbamate und Xanthate. Der primäre Beschleuniger ist vorzugsweise ein Sulfenamid. Wenn ein zweiter Beschleuniger verwendet wird, handelt es sich bei dem sekundären Beschleuniger vorzugsweise um eine Guanidin-, Dithiocarbamat- oder Thiuramverbindung.

[0071] Die Anwesenheit und die relativen Mengen der vorstehend genannten Additive werden mit Ausnahme des Kautschuk-Verarbeitungssöls nicht als Aspekt der vorliegenden Erfindung angesehen, die überwiegend auf die Herstellung von Reifenlaufflächen von einer Kautschukzusammensetzung gerichtet ist, die quantitativ mit Kieselsäure mit nur einem Minimum an Ruß verstärkt ist und einen cis-1,4-Polyisopren-Kautschuk mit einem cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk oder einer Kombination von trans-1,4-Polybutadien- und cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk, insbesondere bei Verwendung des vorbeschriebenen Mischverfahrens, enthält.

[0072] Der Mischvorgang der Kautschukzusammensetzung kann vorzugsweise durch das vorstehend genannte Kaskadenmischverfahren bewerkstelligt werden. Die Bestandteile können z. B. in mindestens drei Stufen, d. h. mindestens zwei nichtproduktiven (vorbereitenden) Stufen gefolgt von einer produktiven (letzten) Mischstufe, gemischt werden. Die Endvulkanisationsmittel werden typischerweise in der Endstufe zugemischt, die gewöhnlich als "produktive" oder "End-Mischstufe bezeichnet wird, in der die Mischung typischerweise bei einer Temperatur oder Grenztemperatur erfolgt, die geringer ist als die Mischtemperaturen der vorhergehenden nicht-produktiven Mischstufe(n). Die Ausdrücke "nicht-produktive" und "produktive" Mischstufen sind den Fachleuten auf dem Gebiet des Kautschukmischens wohlbekannt.

[0073] Bei einem Aspekt der Erfindung ist es zweckmäßig, Schwefel-vulkanisierte (gehärtete) Kautschukzusammensetzungen auf Dienbasis bereitzustellen, welche die folgende Kombination von physikalischen Grenzigenschaften zur Verwendung in Reifenlaufflächen aufweisen können, die hier manchmal als "Solleigen-

schaften" bezeichnet werden. Diese Eigenschaften werden in der folgenden Tabelle A dargestellt:

TABELLE A

Solleigenschaften	Werte
Modul, 300%, MPa	mindestens 7,5 und in einem Bereich von 7,5 bis 14
Rückprallelastizität bei 100°C, ein Bereich von	mindestens 52 und in einem Bereich von 52 bis 70%
Härte, Shore A (100°C)	mindestens 54 und in einem Bereich von 54 bis 72
Abrieb, DIN (cm ³)	Maximum von 62 und in einem Bereich von 25 bis 62
E' bei 0°C (MPa)	mindestens 24 und in einem Bereich von 24 bis 50
Reißfestigkeit, 95°C (N)	mindestens 150 und in einem Bereich von 150 bis 350

[0074] Diese Solleigenschaften werden als bedeutsam angesehen, da sie die gewünschten physikalischen Eigenschaften betreffen, insbesondere zur Vorhersage eines geeigneten Reifenlaufflächenverhaltens.

[0075] Insbesondere ein Modul von größer als 7,5 MPa (ein Bereich von 7,5 bis 14 MPa) ist wichtig, da hier davon ausgegangen wird, dass dies mit einem besseren (geringeren) Abrieb und einem besseren Fahrverhalten in Bezug steht.

[0076] Ein Rückprallelastizitätswert bei 100°C von mindestens 52% (ein Bereich von 52 bis 70%) wird hier als wichtig angesehen, da dies mit einer besseren (verringerten) Reifeneigenerwärmung und verbessertem Rollwiderstand in Beziehung gebracht wird.

[0077] Eine Shore-A-Härte bei 100°C von mindestens 54 (einem Bereich von 54 bis 72) wird hier als wichtig angesehen, da sie mit einem besseren Reifenfahrverhalten und einer größeren Abriebbeständigkeit (geringerer Verschleiß) in Verbindung gebracht wird.

[0078] Eine DIN-Abriebbeständigkeit bis zu einem Maximum von 62 cm³ (einem Bereich von 25 bis 62 cm³) wird hier als wichtig angesehen, da sie mit einem besseren (verringerten) Laufflächenverschleiß in Verbindung gebracht wird.

[0079] Ein E'-Wert bei 0°C von größer als 24 MPa (ein Bereich von 24 bis 50 MPa) wird hier als wichtig angesehen, da er mit einem verbesserten (geringeren) unregelmäßigen Laufflächenverschleiß in Verbindung gebracht wird. Der E'-Wert bezieht sich auf die Steifigkeit der Kautschukzusammensetzung bei geringer Dehnung, wie den Fachleuten der relevanten Technik wohlbekannt.

[0080] Die Reißfestigkeit (Kontakthaftungstest) von mindestens 150 (ein Bereich von 150 bis 350) wird hier als wichtig angesehen, da sie mit einem verbesserten (verringerten) Ausbrechen von Reifenlaufflächenbereichen und einem verbesserten Ermüdungsverschleiß in Verbindung gebracht wird.

[0081] Obwohl hier davon ausgegangen wird, dass die Solleigenschaften der Kautschukzusammensetzung, auf die vorstehend Bezug genommen wurde, individuell bedeutsam für die Bezugnahme auf speziell gewünschte Reifeneigenschaften sind, ist es in der Praxis ein wünschenswertes Merkmal der Erfindung, dass alle obigen Solleigenschaften für eine Kautschukzusammensetzung durch die Durchführung der Erfindung erhalten werden.

[0082] Die Erfindung dürfte unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele besser verständlich sein, worin Teile und Prozentgehalte sich auf das Gewicht beziehen, sofern nicht anders angegeben.

BEISPIEL I

[0083] In diesem Beispiel wurden die in Tabelle 1 gezeigten Kautschukzusammensetzungen in einem Kautschuk-Innenmischer (einem Banbury-Mischer) unter Verwendung von (1) einem Zweistufenmischverfahren (hier als Probe A identifiziert) oder (2) einem dreistufigen Kaskadenmischverfahren, worin die Rußverstärkung mit dem oder den Elastomeren in einer ersten Mischstufe gemischt wird und anschließend in einer gesonderten, zweiten Mischstufe Kieselsäure und Kieselsäure-Haftvermittler damit gemischt werden (hier als Probe B identifiziert), hergestellt.

[0084] Bei dem zweistufigen Mischverfahren werden insbesondere zwei gesonderte, aufeinanderfolgende Stufen der Zugabe von Materialien eingesetzt, d. h. eine nichtproduktive Mischstufe (bei höherer Temperatur und ohne Vulkanisationsmittel), gefolgt von einer produktiven Endmischstufe (bei einer niedrigeren Temperatur und unter Zugabe von Vulkanisationsmitteln). Dieses sequentielle Kautschukmischverfahren ist den Fachleuten auf dem Gebiet wohlbekannt.

[0085] Die nicht-produktive Kautschukzusammensetzung (ohne Vulkanisationsmittel) (Probe A) wurde für 3 min auf eine Temperatur von 160°C gemischt. In einer folgenden und letzten produktiven Mischstufe wurden Vulkanisationsmittel zugegeben und die Kautschukzusammensetzung wurde 2 min auf eine Temperatur von 120°C gemischt.

[0086] Für Probe B wurde ein Kaskadenmischverfahren eingesetzt, das, drei gesonderte, aufeinanderfolgende Mischstufen der Zugabe von Materialien (in einem Kautschuk-Innenmischer) beinhaltet, d. h. zwei sequentielle nicht-produktive Stufen gefolgt von einer produktiven Mischung. Für die erste nicht-produktive Stufe wurden insbesondere Naturkautschuk und cis-1,4-Polybutadien mit dem Ruß und anderen Compoundiermaterialien für 3 min auf eine Temperatur von 160°C gemischt. In der zweiten, folgenden, nicht-produktiven Mischstufe wurden Kieselsäure und Haftvermittler zur Zusammensetzung gegeben, die aus der ersten nicht-produktiven Stufe erhalten wurde, wobei 3 min auf eine Temperatur von 160°C gemischt wurde. Die Zusammensetzung aus der zweiten nicht-produktiven Stufe wurde dann in einer produktiven Endstufe mit Vulkanisationsmitteln über einen Zeitraum von 2 min auf eine Temperatur von 120°C gemischt.

[0087] Tabelle 1 erläutert die Bestandteile, die zur Herstellung der Kautschukzusammensetzungen für die Proben A und B verwendet wurden.

TABELLE 1

Probe	A	B
erste nicht-produktive Stufe		
Naturkautschuk ¹	50	50
cis-1,4-Polybutadien ²	50	50
Kieselsäure ³	30	0
Haftvermittler ⁴	6	0
Ruß ⁵	30	30
aromatisches Verarbeitungsöl	10	10
Wachs ⁶	1,5	1,5
Zinkoxid	3	3
Fettsäure ⁷	3	3
zweites nicht-produktives Mischen		
Kieselsäure ⁸	0	30
Haftvermittler ⁴	0	6
produktive Stufe		
Sulfenamid-Beschleuniger	1,3	1,3
Schwefel	1	1
Antiabbauumittel ⁹	3,5	3,5

¹Naturkautschuk (cis-1,4-Polyisopren-Kautschuk) – als TTR20 – Technical Thai Rubber.

² cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-Gehalt (BUDENE® 1208) von The Goodyear Tire & Rubber Company.

³Zeosil 1165 MP von Rhone-Poulenc.

⁴X50S von Degussa AG als 50/50-Mischung von Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid und Ruß und somit als Haftvermittler 50% aktiv.

⁵N 121, SAF-Ruß.

⁶Mikrokristalline/paraffinische Mischung.

⁷Hauptsächlich Stearinsäure.

⁸Erhalten als Zeosil 1165 MP von Rhone-Poulenc.

⁹Amin-Antioxidationsmittel/Ozonschutzmittel.

[0088] Die Kautschukzusammensetzungen von Tabelle 1 wurden 36 min bei 150°C vulkanisiert. Verschiedene sich ergebende physikalische Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle 2 gezeigt.

TABELLE 2

Probe	A	B
Mischverfahren	Standard	Kaskade
Rheometer, 150°C		
max. Drehmoment, dNm	14,1	18,1
min. Drehmoment, dNm	4,0	4,0
delta Drehmoment, dNm	10,1	14,1
T ₉₀ , min	21	21,5
Spannung-Verformung		
Zugfestigkeit, MPa	18,3	18,9
Reißdehnung, %	641	654
100% Modul	1,5	1,8
300% Modul	6,7	7,5
Rückprallelastizität		
100°C, %	54	53
Härte		
Shore A, 100°C	50	54
Rheovibron		
E' bei 60°C	8,7	13,5
E' bei 0°C	16,0	24,4
tan Delta bei 60°C	0,150	0,137
tan Delta bei 0°C	0,153	0,138
Abrieb		
DIN	36	35
Reißfestigkeit (N)		
Kontakthaftung, 95°C	389	312

[0089] Vor Bewertung der Eigenschaften im vulkanisierten Zustand der Zusammensetzungen, die in Tabelle 2 gezeigt sind, ist es wichtig, die gewünschten Solleigenschaften (Tabelle A) zu wiederholen, d. h. ein 300% Modul von mindestens 7,5 MPa (Bereich 7,5–14), eine Rückprallelastizität bei 100°C von mindestens 52% (Bereich 52–70%), eine Shore-A-Härte von mindestens 54 (Bereich 54–72), ein DIN-Abrieb unter 62 cm³ (Bereich 62–25), ein viskoelastischer Modulwert E' von mindestens 24 (Bereich 24–50) bei 0°C und eine Kontakthaftung-Reißfestigkeit bei 95°C von mindestens 150 Newton (Bereich 150 bis 350).

[0090] Die Zusammensetzung der Probe A, die durch das zweistufige Mischverfahren hergestellt wurde, erfüllte diese Ziele wegen der niedrigen Werte für den 300% Modul (6,7 MPa), für die Härte (50) und den viskoelastischen Modul E' bei 0°C (16 MPa) nicht.

[0091] Die relativen physikalischen Eigenschaften der Probe B, die durch das vorbeschriebene dreistufige Kaskadenmischverfahren hergestellt wurde, worin der Ruß in einer gesonderten Mischstufe vor Zugabe von Kieselsäure und Haftvermittler zugemischt wird, erfüllen aber alle die Solleigenschaften, auf die Bezug genommen wurde, und somit wird ein bevorzugtes Mischverfahren zur Herstellung der Compounds für diese Erfindung bereitgestellt.

[0092] Die überlegenen Vulkanisatseigenschaften der Probe B im Vergleich zur Probe A waren ohne Experimente nicht zu erwarten, da beide Kautschukzusammensetzungen die gleichen Bestandteile in den gleichen Anteilen enthielten.

BEISPIEL II

[0093] In diesem Beispiel wurden Kautschukzusammensetzungen, die den in Beispiel 1 beschriebenen ähnelten, unter Verwendung eines Kaskadenmischverfahrens hergestellt, wie für die Herstellung von Probe B in Beispiel I beschrieben. Dieses Mischverfahren setzte 3 gesonderte, aufeinanderfolgende Stufen der Zugabe von Materialien ein, d. h. zwei sequentielle nicht-produktive Stufen gefolgt von einer produktiven Stufe. Bei diesem Beispiel wurde die Reihenfolge der Zugabe von Füllstoffen untersucht, d. h. Ruß in der ersten nicht-produktiven Stufe, gefolgt von Kieselsäure in der zweiten nicht-produktiven Stufe (Proben C und D) oder Kieselsäure in der ersten nicht-produktiven Stufe gefolgt von Ruß in der zweiten nichtproduktiven Stufe (Probe E).

[0094] Die Kautschukzusammensetzung wurde in den nicht-produktiven Mischstufen für 3 min jeweils auf eine Temperatur von 160°C gemischt, außer wenn sie "wärmebehandelt" wurden, wie bei den Proben D und E, bei denen die Mischzeit für die nicht-produktive Stufe, in der Kieselsäure zugegeben wurde, für 7 min verlängert wurde, während die Temperatur von 160°C beibehalten wurde.

[0095] Eine konstante Mischtemperatur wurde durch Variieren der Rotorgeschwindigkeit des Innenmischers erreicht und wird hier als "Wärmebehandlung" bezeichnet. Auf diese Weise wurde die Wärmebehandlung für Probe D für die zweite nichtproduktive Stufe eingesetzt, während für Probe E die Wärmebehandlung für die erste nicht-produktive Stufe angewendet wurde. Die produktiven Stufen wurden wie in Beispiel I beschrieben gemischt.

[0096] Tabelle 3 beschreibt die Kautschukzusammensetzungen für dieses Beispiel.

TABELLE 3

Probe	C	D	E
erste nicht-produktive Stufe			
Naturkautschuk ¹	50	50	50
cis-1,4-Polybutadien ²	50	50	50
Kieselsäure ³	0	0	30
Haftvermittler ⁴	0	0	6
Ruß ⁵	30	30	0
aromatisches Verarbeitungsöl	10	10	10
Wachs ⁶	1,5	1,5	1,5
Zinkoxid	3	3	3
Fettsäure ⁷	3	3	3
zweite nicht-produktive Stufe			
Kieselsäure	30	30	0
Haftvermittler ⁴	6	6	0
Ruß	0	0	30
produktive Stufe			
Sulfenamid-Beschleuniger	1,3	1,3	1,3
Schwefel	1	1	1
Antiabbaumittel ⁹	3,5	3,5	3,5

¹Naturkautschuk (cis-1,4-Polyisopren-Kautschuk) – als TTR20 – Technical Thai Rubber.

²cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-Gehalt (BUDENE® 1208) von The Goodyear Tire & Rubber Company.

³Zeosil 1165 MP von Rhone-Poulenc.

⁴X50S von Degussa AG als 50/50-Mischung von Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid und Ruß und somit als Haftvermittler 50% aktiv.

⁵N121, SAF-Ruß.

⁶Mikrokristalline/paraffinische Mischung.

⁷Hauptsächlich Stearinsäure.

⁸Erhalten als Zeosil 1165 MP von Rhone-Poulenc.

⁹Amin-Antioxidationsmittel/Ozonschutzmittel.

[0097] Die Kautschukzusammensetzungen von Tabelle 3 wurden 36 min bei 150°C vulkanisiert. Verschiedene resultierende physikalische Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle 4 gezeigt.

TABELLE 4

Probe	C	D	E
Ruß-Zugabestufe	1	1	2
Kieselsäure-Zugabestufe	2	2	1
Wärmebehandlungsstufe	keine	2	1
Rheometer, 150°C			
max. Drehmoment, dNm	15,6	14,3	14,7
min. Drehmoment, dNm	3,5	2,8	3,2
delta Drehmoment, dNm	12,1	11,5	11,5
T ₉₀ , min	19	17	17,5
Spannung-Verformung			
Zugfestigkeit, MPa	19,2	19,9	18,7
Bruchdehnung, %	621	586	597
100% Modul	1,9	1,8	1,9
300% Modul	8,3	9,0	8,6
Rückprallelastizität			
100°C, %	59	63	58
Härte			
Shore A, 100°C	55	54	54
Abrieb			
DIN	37	33	31
Reißfestigkeit (N)			
Kontakthaftung, 95°C	235	171	210

[0098] Alle drei Proben in Tabelle 4 zeigen Eigenschaften im Bereich der Sollwerte von Tabelle A. Sowohl Probe C (keine Wärmebehandlung) als auch Probe D (in der zweiten nicht-produktiven Stufe wärmebehandelt) wurden durch die gleiche Abfolge der Füllstoffzugabe hergestellt, d. h. Rußzugabe in der ersten nicht-produktiven Stufe und Kieselsäurezugabe in der zweiten nicht-produktiven Stufe. Die Wärmebehandlung der Probe D lieferte einen etwas höheren Rückprallelastizitätswert im Vergleich zur Probe C (63% vs. 59%) und einen etwas verbesserten Abriebbeständigkeitswert (geringerer Verschleiß) (33 vs. 37), hatte aber eine schlechtere Reißfestigkeit (geringere Reißbeständigkeit) (171 vs. 235). Es wird somit nicht festgestellt, dass die Wärmebehandlung dieser kaskadenartig gemischten Proben zur Erzielung der Solleigenschaften dieser Erfindung kritisch ist.

[0099] Auch die Eigenschaften der Probe D (Rußzugabe in der ersten Stufe, Kieselsäurezugabe in der zweiten Stufe) und der Probe E (Kieselsäurezugabe in der ersten Stufe, Rußzugabe in der zweiten Stufe) sind recht ähnlich. Beide Proben waren wärmebehandelt. Die Probe D hatte einen etwas höheren Rückprallelastizitätswert als Probe E (63 vs. 58), aber eine schlechtere Reißfestigkeit (171 vs. 210).

[0100] Die Mischabfolge, die für die Proben C und D eingesetzt wird, ist jedoch gegenüber der in Probe E eingesetzten bevorzugt, da die Zugabe von Ruß in der ersten Stufe gefolgt von Kieselsäure in der zweiten Stufe ein überlegenes Verarbeitungsverhalten der nicht-produktiven und produktiven Compounds im Vergleich zur umgekehrten Reihenfolge für die Füllstoffzugabe liefert. Die Proben C und D waren beim Ablassen (Entfernen) vom Innenmischer weniger fragmentiert und wiesen ein besseres anschließendes Walzverhalten auf (Ausziehen mit einer Zweiwalzenmühle).

BEISPIEL III

[0101] In diesem Beispiel wurde eine Kautschukzusammensetzung, die Ruß- und Kieselsäure-Füllstoffe enthielt, mit Naturkautschuk, cis-1,4-Polybutadien und trans-1,4-Polybutadien hergestellt.

[0102] Die Kautschukzusammensetzung enthielt die in Tabelle 5 gezeigten Materialien und wurde unter Verwendung des in Beispiel I beschriebenen dreistufigen Kaskadenmischverfahrens hergestellt.

[0103] Diese Zusammensetzung wurde nicht wärmebehandelt. Die Zusammensetzung wird hier als Probe F bezeichnet und ist in der folgenden Tabelle 5 erläutert.

TABELLE 5

Probe	F
erste nicht-produktive Stufe	
Naturkautschuk ¹	20
cis-1,4-Polybutadien ²	50
trans-1,4-Polybutadien ³	30
Ruß ⁶	30
aromatisches Verarbeitungsöl	10
Wachs ⁷	1,5
Zinkoxid	3
Fettsäure ⁸	3
zweite nicht-produktive Stufe	
Kieselsäure ⁴	30
Haftvermittler ⁵	6
produktive Stufe	
Sulfenamid-Beschleuniger	1,3
Schwefel	1,0
Antiabbaumittel ⁹	3,5

¹TTR20 – Technical Thai Rubber.

²cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-Gehalt (BUDENE® 1208) von The Goodyear Tire & Rubber Company.

³trans-1,4-Polybutadien-Kautschuk mit hohem trans-Gehalt (Versuchspolymer: 80% trans).

⁴Zeosil 1165 MP von Rhone-Poulenc.

⁵X50S von Degussa AG als 50/50-Mischung von Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid und Ruß und somit als Haftvermittler 50% aktiv.

⁶N121, SAF-Ruß.

⁷Mikrokristalline/paraffinische Mischung.

⁸Hauptsächlich Stearinsäure.

⁹Amin-Antioxidationsmittel/Ozonschutzmittel.

[0104] Die Probe F ähnelt Probe B in Tabelle 1, aber 30 ThK NR (Naturkautschuk) sind durch 30 ThK trans-1,4-Polybutadien (trans-BR) ersetzt, um eine Elastomerzusammensetzung von 20/50/30 Naturkautschuk/cis-1,4-Polybutadien/trans-1,4-Polybutadien zu liefern.

[0105] Die Kautschukzusammensetzung von Tabelle 5 wurde 36 min bei 150°C vulkanisiert. Die physikalischen Eigenschaften sind in folgender Tabelle 6 gezeigt.

TABELLE 6

Probe	F
Naturkautschuk	20
cis-BR	50
trans-BR	30
Spannung-Verformung	
Zugfestigkeit, MPa	16,7
Bruchdehnung, %	583
100% Modul	2,1
300% Modul	7,7
Rückprallelastizität	
100°C, %	56
Härte	
Shore A, 100°C	60
Rheovibron	
E' bei 60°C	17,9
E' bei 0°C	48,5
tan Delta bei 60°C	0,118
tan Delta bei 0°C	0,113
Abrieb	
DIN	29
Reißfestigkeit (N)	
Kontakthaftung, 95°C	168

[0106] Die Probe F, die 30 ThK trans-BR zusammen mit 20 ThK NR und 50 ThK cis-BR enthielt, zeigte einen sehr viel höheren viskoelastischen Modul E' bei 0°C als Probe B (50 ThK NR/50 ThK cis-BR) von Tabelle 1 (48,5 vs. 24,4 MPa) sowie eine höhere Härte (60 vs. 54) und Rückprallelastizität (56 vs. 53). Alle physikalischen Eigenschaften der Probe F erfüllen die Solleigenschaften.

[0107] Man kann daher darauf schließen, dass die Zugabe von trans-BR zu Kautschukzusammensetzungen der Erfindung die erforderlichen Solleigenschaften mit dem Vorteil eines sehr hohen viskoelastischen Modulwerts und einer hohen Härte liefert.

BEISPIEL IV

[0108] In diesem Beispiel wurden Kautschukzusammensetzungen hergestellt, die 50 ThK Naturkautschuk und 50 ThK cis-1,4-Polybutadien mit Ruß- und/oder gefällter Kieselsäure-Verstärkung enthielten.

[0109] Die Kautschukzusammensetzungen enthielten die in Tabelle 7 gezeigten Materialien und wurden in einem Kautschuk-Innenmischer wie in Beispiel I mit einem dreistufigen Kaskadenmischverfahren hergestellt.

[0110] Die Kautschukzusammensetzungen werden hier als Proben G bis K bezeichnet. Insbesondere enthielt Probe G 60 ThK eines SAF-Ruß, Probe K enthielt 60 ThK Kieselsäure und die Proben H, I und J enthielten Mischungen von Ruß und Kieselsäure.

TABELLE 7

Probe	G	H	I	J	K
erste nicht-produktive Stufe					
Naturkautschuk ¹	50	50	50	50	50
cis-1,4-Polybutadien ²	50	50	50	50	50
Kieselsäure ³	0	0	0	15	15
Haftvermittler ⁴	0	2	4	2	4
Ruß ⁵	30	30	30	15	0
Nikotinamid	2	2	2	2	2
aromatisches Verarbeitungsöl	5	5	5	5	5
Wachs ⁶	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Zinkoxid	3	3	3	3	3
Fettsäure	3	3	3	3	3
zweite nicht-produktive Stufe					
Kieselsäure ⁷	0	15	30	30	30
Ruß	30	15	0	0	0
Haftvermittler ⁴	0	2	4	4	4
produktive Stufe					
Sulfenamid-Beschleuniger	1	1	1	1	1
Schwefel	1	1	1	1	1
Antiabbauittel ⁸	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5

¹TTR20 – Technical Thai Rubber.

²cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-Gehalt (BUDENE® 1208) von The Goodyear Tire & Rubber Company.

³Zeosil 1165 MP von Rhone-Poulenc.

⁴X50S von Degussa AG als 50/50-Mischung von Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid und Ruß und somit als Haftvermittler 50% aktiv.

⁵N121, SAF-Ruß.

⁶Mikrokristalline/paraffinische Mischung.

⁷Erhalten als Zeosil 1165 MP von Rhone-Poulenc.

⁹Amin-Antioxidationsmittel/Ozonschutzmittel.

[0111] Die Kautschukzusammensetzung von Tabelle 7 wurde 36 min bei einer Temperatur von 150°C vulkanisiert (gehärtet). Die physikalischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle 8 gezeigt.

TABELLE 8

Probe	G	H	I	J	K
Ruß	60	45	30	15	0
Kieselsäure	0	15	30	45	60
Haftvermittler (50% aktiv)	0	2	4	6	8
Rheometer, 150°C					
max. Drehmoment, dNm	50,7	49,3	45	46,9	53
min. Drehmoment, dNm	18,0	16,7	13,4	15,8	21
delta Drehmoment, dNm	32,7	32,6	31,6	31,1	32
T ₉₀ , min	10,5	11,5	16	20	26,5
Spannung-Verformung					
Zugfestigkeit, Mpa	18,7	18,3	18,2	17,5	17,1
Bruchdehnung, %	500	482	529	570	664
100% Modul	2,6	2,7	2,5	2,2	2,0
300% Modul	11,3	11,5	10,3	9,0	7,3
Rückprallelastizität					
100°C, %	51,8	55,9	57,3	58,1	56,4
Härte					
Shore A, 100°C	62	62	61	59	63
Rheovibron					
E' bei 60°C, MPa	30,1	22,2	20,0	18,0	21,5
E' bei 0°C, MPa	44,7	37,9	30,0	26,4	33,0
tan Delta bei 60°C	0,107	0,119	0,109	0,105	0,105
tan Delta bei 0°C	0,094	0,113	0,106	0,111	0,107
Abrieb					
DIN	50	53	56	53	65
Reißfestigkeit (N)					
Kontakthaftung, 95°C	122	127	154	165	224

[0112] Die Eigenschaften der Proben G und H erfüllten nicht die Sollwerte der Tabelle A aufgrund der geringen Werte für die Reißfestigkeit, nämlich 122 bzw. 127 Newton. Auch Probe G hatte einen Rückprallelastizitätswert von 51,8, was unter dem Sollwert liegt. Die Probe K erfüllte diese Ziele auch nicht wegen eines geringen 300% Moduls von 7,3 MPa, und eines höheren DIN-Abriebs von 65.

[0113] Die Eigenschaften der Proben I und J erfüllen alle Sollwerte und weisen auf optimale Eigenschaften in einer 50/50-Mischung von Naturkautschuk und cis-1,4-Polybutadien hin, wenn der Gesamtgehalt an Ruß und Kieselsäure 60 ThK ist und das Verhältnis von Kieselsäure zu Ruß 1/1 bis 3/1 ist.

BEISPIEL V

[0114] In diesem Beispiel wurden Kautschukmischungszusammensetzungen hergestellt, die 40 bis 60 ThK Naturkautschuk und entsprechend 60 bis 40 ThK cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk zusammen mit 30 ThK Ruß und 30 ThK Kieselsäure enthielten. Zwei Arten von Ruß (SAF und HAF) und zwei Arten von Kieselsäure wurden zur Bewertung verwendet.

[0115] Die Kautschukzusammensetzungen sind in Tabelle 9 gezeigt und wurden mit dem Kaskadenmischverfahren von Beispiel I hergestellt.

[0116] Die Kautschukzusammensetzungen werden hier als Proben L bis P identifiziert.

TABELLE 9

Probe	L	M	N	O	P
erste nicht-produktive Stufe					
Naturkautschuk ¹	40	50	60	50	50
cis-1,4-Polybutadien ²	60	50	40	50	50
Ruß A ³	30	30	30	0	30
Ruß B ⁴	0	0	0	30	0
aromatisches Verarbeitungsöl	5	5	5	5	5
Nikotinamid	2	2	2	2	2
Wachs	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Zinkoxid	3	3	3	3	3
Fettsäure	3	3	3	3	3
zweite nicht-produktive Stufe					
Kieselsäure A ⁵	30	30	30	30	0
Kieselsäure B ⁶	0	0	0	0	30
Haftvermittler	5	5	5	5	5
produktive Stufe					
Sulfenamid-Beschleuniger	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Schwefel	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Antiabbaumittel	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Hexamethylentetramin	2	2	2	2	2

¹TTR20 – Technical Thai Rubber.

²BUDENE® 1208 von The Goodyear Tire & Rubber Company.

³N121 SAF-Ruß.

⁴N347 HAF-Ruß.

⁵Zeosil 1165 MP von Rhone-Poulenc.

⁶Hi-Sil 210 von PPG.

[0117] Verschiedene physikalische Eigenschaften der Schwefel-vulkanisierten Kautschukzusammensetzungen sind in der folgenden Tabelle 10 gezeigt.

TABELLE 10

Probe	L	M	N	O	P
NR/cis-BR	40/60	50/50	60/40	50/50	50/50
Ruß-A/Ruß-B	30/0	30/0	30/0	0/30	30/0
Kieselsäure A/Kieselsäure B	30/0	30/0	30/0	30/0	0/30
Rheometer, 150°C					
max. Drehmoment, dNm	43,5	39,8	41	40,5	44
min. Drehmoment, dNm	13,6	12,0	12,5	12	13
delta Drehmoment, dNm	29,9	27,8	28,5	28,5	31
T ₉₀ , min	17,0	17	16,5	15	19,5
Spannung-Verformung					
Zugfestigkeit, MPa	16,5	18,1	18,8	17,5	18,0
Bruchdehnung, %	544	558	551	540	564
100% Modul	2,3	2,2	2,4	2,4	2,4
300% Modul	9,0	9,3	10,2	9,8	9,4
Rückprallelastizität					
100°C, %	53	55	55	56	52
Härte					
Shore A, 100°C	61	58	59	59	61
Rheovibron					
E' bei 60°C, MPa	20,8	19,2	21,0	17,8	19,9
E' bei 0°C, MPa	33,2	29,6	30,7	30,2	30,7
tan Delta bei 60°C	0,124	0,122	0,111	0,118	0,109
tan Delta bei 0°C	0,112	0,115	0,108	0,120	0,106
Abrieb					
DIN	47	62	69	58	61
Reißfestigkeit (N)					
Kontakthaftung, 95°C	171	178	161	156	205

[0118] Alle Kautschukzusammensetzungen mit Ausnahme der Probe N in Tabelle 10 zeigen die erforderlichen Solleigenschaften. Probe N hat einen DIN-Abriebswert oberhalb der Solleigenschaft und man würde erwarten, dass sie eine Bewertung bezüglich des Laufflächenverschleißes unterhalb der für die anderen Proben aufweist (größerer Verschleiß). Das weist darauf hin, dass die Obergrenze für den Gehalt an Naturkautschuk unter 60 ThK liegt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass es, bezogen auf 100 Gew.-Teile (ThK) von Elastomeren auf Dienbasis, umfasst (A) das Mischen von (1) 20 bis 60 ThK cis-1,4-Polyisopren-Elastomer mit einer T_g im Bereich von -65 bis -75°C und (2) 40 bis 80 ThK von (a) trans-1,4-Polybutadien-Kautschuk mit einer T_g im Bereich von -70 bis -80°C und cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk mit einer T_g in einem Bereich von -100 bis -110°C in einem Gewichtsverhältnis von trans-1,4-Polybutadien zu cis-1,4-Polyisopren in einem Bereich von 3/1 bis 1/3 oder (b) cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk mit einer T_g in einem Bereich von -100 bis -110°C, (B) 40 bis 80 ThK Ruß- und gefälltem Kieselsäure-Verstärkungsfüllstoff umfassend 20 bis 60 ThK gefällte Kieselsäure und 15 bis 60 ThK Ruß und (C) mindestens einem Kieselsäure-Haftvermittler mit einer Gruppe, die mit Silanolgruppen auf der Oberfläche der Kieselsäure reaktiv ist, und einer zusätzlichen Gruppe, die mit den genannten Elastomeren wechselwirkt, und (D) 0 bis 10 ThK Kautschuk-Verarbeitungsöl, wobei der Ruß ausgewählt ist aus einem ersten Ruß mit einem DBP-Wert in einem Bereich von 100 bis 150 cm³/100 g und einer Iodzahl in einem Bereich von 90 bis 150 g/kg oder einem zweiten

Ruß mit einem DBP-Wert im Bereich von 65 bis 130 cm³/100 g und einer Iodzahl in einem Bereich von 25 bis 85 g/kg,

wobei das Verfahren umfasst (1) das Mischen der Elastomere und von Ruß, ausschließlich Kieselsäure und Schwefelvulkanisationsmittel, in einem Kautschuk-Innenmischer in einer ersten vorbereitenden Kautschuk-Innenmischstufe über einen Zeitraum von 1 bis 10 min auf eine Temperatur im Bereich von 150 bis 180°C, (2) das Mischen der gefällten Kieselsäure und des Kieselsäure-Haftvermittlers, ausschließlich von Ruß und von Schwefelvulkanisationsmittel, in mindestens einem Kautschuk-Innenmischer in einer zusätzlichen, anschließenden, vorbereitenden Kautschuk-Innenmischstufe über einen Zeitraum von 1 bis 10 min auf eine Temperatur von 150 bis 180°C, wobei das genannte Öl, falls verwendet, mit dem Ruß und/oder mit der Kieselsäure zugesetzt werden kann, und (3) das Zumischen von einem oder mehreren Schwefelvulkanisationsmitteln in einem Kautschuk-Innenmischer in einer letzten Kautschuk-Innenmischstufe über einen Zeitraum von 1 bis 4 min auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 130°C, wobei die Kautschukzusammensetzung aus dem Kautschuk-Innenmischer beim Abschluss jeder Mischstufe entfernt und auf eine Temperatur unter 40°C abgekühlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler ein Bis-(3-trialkoxysilylalkyl)polysulfid ist, worin die Alkylreste der Alkoxygruppen ausgewählt sind aus Methyl- und Ethylresten, der Alkylrest des Silanteils ausgewählt ist aus Ethyl-, Propyl- und Butylresten und worin die Polysulfidbrücke (a) 2 bis 6 und einen Durchschnitt von 2,1 bis 2,8 Schwefelatomen oder (b) 2 bis 8 und einen Durchschnitt von 3,5 bis 4,5 Schwefelatomen enthält.

3. Verfahren nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Elastomere auf Dienbasis cis-1,4-Polyisopren, trans-1,4-Polybutadien und cis-1,4-Polybutadien sind.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Elastomere auf Dienbasis cis-1,4-Polyisopren und cis-1,4-Polybutadien sind.

5. Verfahren nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Ruß der genannte erste Ruß ist.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Ruß der genannte zweite Ruß ist.

7. Verfahren nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Kautschuk-Verarbeitungsöl in einer Menge von 5 bis 10 ThK verwendet wird.

8. Kautschukzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch ein Verfahren nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche hergestellt ist.

9. Kautschukzusammensetzung, hergestellt durch ein Verfahren nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie Schwefel-vulkanisiert ist.

10. Reifen, gekennzeichnet durch eine Lauffläche der Gummizusammensetzung nach Anspruch 9.

11. Reifen, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens einen Teil einer Seitenwand als Kautschukzusammensetzung von Anspruch 8 oder 9 aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen