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

(10) **DE 600 12 666 T2** 2005.09.08

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 102 811 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 12 666.8**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/03944**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 934 978.8**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/68309**
(86) PCT-Anmeldetag: **03.05.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **16.11.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.05.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **04.08.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.09.2005**

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

(30) Unionspriorität:
9905892 07.05.1999 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT

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

(72) Erfinder:
PAGANO, Salvatore, 63100 Clermont-Ferrand, FR; DUMERGUE, Lucette, 63360 St-Beauzire, FR; PORNET, Emmanuelle, 63200 Riom, FR

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

(54) Bezeichnung: **PRODUKT AUF BASIS VON KAUTSCHUK, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG, REIFEN UND VERFAHREN ZUR VERRINGERUNG DES ROLLWIDERSTANDES VON DIESEM REIFEN**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Erzeugnis auf Kautschukbasis, das Verfahren zur Herstellung dieses Erzeugnisses, einen Luftreifen, der aus diesem Erzeugnis besteht und ein Verfahren zur Verringerung des Rollwiderstands dieses Luftreifens.

[0002] Eine der wesentlichen Aufgaben der Reifenhersteller besteht darin, die Lebensdauer von Luftreifen zu verlängern. Es ist insbesondere wichtig, die Beständigkeit der Kautschukzusammensetzungen, der metallischen oder textilen Verstärkungen und der Grenzflächen zwischen diesen Gemischen und diesen Verstärkungen gegenüber oxidativen Prozessen zu verbessern.

[0003] Ein bekanntes Verfahren zur Verringerung dieser Oxidationsphänomene besteht darin, die Menge an Sauerstoff aus der Luftfüllung des Reifens oder der Außenluft, der bis in einen Bereich des Luftreifens vordringt, der besonders oxidationsempfindlich ist, zu begrenzen. Hierfür wird seit sehr langer Zeit eine Schicht aus Butylkautschuk, der undurchlässig für Sauerstoff ist, auf der Innenwand des Luftreifens verwendet. Die Undurchlässigkeit von Butylkautschuk ist leider jedoch nicht 100%ig, und der Sauerstoffstrom, auch wenn er verringert ist, der in das Material des Luftreifens, d.h. seine Masse, diffundiert, sorgt im Laufe der Zeit für unerwünschte Oxidationsphänomene.

[0004] Andere Materialien, die noch dichter als Butylkautschuk sind, sind für diesen Zweck vorgeschlagen worden, wie z.B. die Materialien, die in den Dokumenten US-A-5 236 030, US-A-4 874 670, US-A-5 036 113, EP-A-337 279 US-A-5 040 583 und US-A-5 156 921 beschrieben werden. Diese Materialien sind jedoch teuer, und bei ihrer Anwendung in Luftreifen treten vielfältige Probleme auf.

[0005] Ein anderes Verfahren zur Vermeidung der Oxidationsprobleme besteht darin, den Sauerstoff durch beschleunigte Thermooxidation einer als Puffer dienenden Kautschukzusammensetzung chemisch einzufangen, die zwischen einer Hauptquelle des Sauerstoffs und dem Bereich, der vor Oxidationsphänomenen geschützt werden soll, angeordnet wird. Eine derartige Pufferzusammensetzung kann beispielsweise zwischen der Innenseite des Luftreifens, die gegebenenfalls mit Butylkautschuk beschichtet ist, und der Karkasslage angeordnet sein, um die Menge an Sauerstoff, der aus der Luftfüllung des Reifens stammt und mit dieser Lage in Kontakt kommt, zu verringern, insbesondere in Luftreifen, die dafür vorgesehen sind, auf Schwerlastwagen montiert zu werden.

[0006] Es ist bekannt, in diesen Pufferzusammensetzungen ein Metallsalz, insbesondere ein Cobaltsalz, das die Oxidation katalysiert, für die Beschleunigung der Fixierung des Sauerstoffs zu verwenden. Die Wirkung dieses Salzes besteht darin, die homolytische Spaltung der Hydroperoxide zu aktivieren, die bei der Alterung erzeugt werden, die durch die oben erwähnten Oxidationsphänomene hervorgerufen wird. Dieses Salz wird vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 0,3 Gewichtsteilen an Cobaltäquivalent (d.h. bezogen auf das in dem Salz enthaltene Cobalt) pro 100 Gewichtsteile des Elastomers in die Pufferzusammensetzung eingebracht. Auf diese Weise wird die Sauerstoffmenge, die durch diese Pufferzusammensetzung eingefangen werden kann, um etwa 50 bis 100 % gesteigert, bezogen auf die gleiche Zusammensetzung, die kein Cobaltsalz enthält.

[0007] Leider zeigt die Erfahrung, dass diese Verbesserung des Oxidationsverhaltens wegen der beträchtlichen eingebrachten Menge an Cobaltsalz von einer deutlichen Zunahme der Hystereseverluste der Pufferzusammensetzung begleitet wird. Diese Zunahme der Hystereseverluste führt zum einen zu einer Selbsterwärmung der Zusammensetzung, und dadurch zu einer verringerten Lebensdauer, was dem angestrebten Ziel zuwider läuft, und zum anderen zu einer Erhöhung des Rollwiderstands, was ebenfalls vermieden werden muß, denn das Ziel der Reifenhersteller besteht darin, den Rollwiderstand so weit wie möglich zu verringern, um den Kraftstoffverbrauch zu senken.

[0008] Aus diesen Gründen hat die Verwendung von Pufferzusammensetzungen, so vielversprechend sie auch aussieht, nicht die erwartete Entwicklung genommen.

[0009] In dem europäischen Patentdokument EP-A-507 207 wird ein Verfahren zum Einfangen von Sauerstoff mit Hilfe einer elastomeren Pufferzusammensetzung beschrieben, die in einer Verpackungsschicht enthalten ist. Diese Pufferzusammensetzung ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Salz eines Übergangsmetalls enthält, das für die Aktivierung der Fixierung des Sauerstoffs vorgesehen ist. Wie bereits weiter oben angegeben wurde, handelt es sich bei den Metallsalzen, die als bevorzugte Salze beschrieben werden, um Cobaltsalze. Als Alternative werden andere Metalle, wie Mangan und sogar Eisen, ebenfalls in Betracht gezogen, jedoch ohne dass auf spezielle Salze Bezug genommen wird.

[0010] Die Anmelderin hat die unerwartete Feststellung gemacht, dass die oben erwähnten Nachteile deutlich verringert werden können, wenn in diesen Pufferzusammensetzungen spezielle Eisensalze anstelle von Cobaltsalzen verwendet werden, und zwar um ein Erzeugnis auf Kautschukbasis zu erhalten vom Typ der Erzeugnisse, die mindestens einen Pufferbereich enthalten, der dafür vorgesehen ist, den von außen stammenden Sauerstoff in dem Erzeugnis einzufangen, um mindestens einen empfindlichen Bereich dieses Erzeugnisses vor Oxidation zu schützen, wobei der Pufferbereich oder jeder Pufferbereich eine Zusammensetzung auf der Basis mindestens eines Elastomers enthält, die mindestens ein Eisen(III)-salz enthält, das dafür vorgesehen ist, die Oxidation in dieser Zusammensetzung zu aktivieren.

[0011] Genauer ist ein erfindungsgemäßes Erzeugnis so beschaffen, dass es sich bei dem Salz um ein Eisen(III)-salz einer Carbonsäure der Summenformen $C_nH_{2n}O_2$ handelt, in der n im Bereich von 2 bis 5 liegen kann.

[0012] Besonders vorteilhaft handelt es sich bei dem Salz um Eisen(III)-pentanoat oder Eisen(III)-acetat.

[0013] Die Menge des erfindungsgemäßen Eisen(III)-salzes in der Kautschukzusammensetzung kann vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,03 pce an Eisenäquivalent liegen, wobei die Abkürzung "pce" für Gewichtsteile pro 100 Teile des Elastomers oder aller Elastomere steht. Noch bevorzugter liegt diese Menge des erfindungsgemäßen Eisen(III)-salzes im Bereich von 0,01 bis 0,02 pce an Eisenäquivalent.

[0014] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist eine Zusammensetzung auf der Basis von Naturkautschuk oder Synthesekautschuk oder eines Verschnitts von zwei oder mehreren dieser Kautschuke. Beispiele für Synthesekautschuke, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet werden können, sind die Dienkautschuke, wie Polyisopren, Polybutadien, die monoolefinischen Kautschuke, wie Polychloropren, Polyisobutylen, die Styrol-Butadien- oder Styrol-Butadien-Isopren-Copolymere, die Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere und die Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymere. Von den Synthesekautschuken sind die Dienkautschuke bevorzugt, insbesondere alle Homopolymere, die durch die Polymerisation eines konjugierten Dienmonomers erhalten werden, das 4 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist, und alle Copolymere, die durch die Copolymerisation eines oder mehrerer konjugierter Diene untereinander oder mit einer oder mehreren vinylaromatischen Verbindungen, die 8 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen, erhalten werden.

[0015] Als konjugierte Diene sind insbesondere geeignet: 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien, die 2,3-Di-(C_{1-5}-alkyl)-1,3-butadiene, wie z.B. 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 2,3-Diethyl-1,3-butadien, 2-Methyl-3-ethyl-1,3-butadien, 2-Methyl-3-isopropyl-1,3-butadien, Phenyl-1,3-butadien, 1,3-Pentadien, 2,4-Hexadien.

[0016] Als vinylaromatische Verbindungen sind insbesondere geeignet: Styrol, o-, m- und p-Methylstyrol, das Handelsgemisch "Vinyltoluol", p-tert.-Butylstyrol, die Methoxystyrole, die Chlorstyrole, Vinylmesitylen, Divinylbenzol, Vinylnaphthalin, etc.

[0017] Die Copolymere können beispielsweise 99 bis 20 Gew.-% Dieneinheiten und 1 bis 80 Gew.-% vinylaromatische Einheiten enthalten.

[0018] Die Polymere können jede beliebige Mikrostruktur aufweisen, die von den verwendeten Polymerisationsbedingungen, insbesondere der Gegenwart oder Abwesenheit eines Modifizierungsmittels und/oder Randomisierungsmittels und den eingesetzten Mengen an Modifizierungsmittel oder Randomisierungsmittel abhängt. Die Polymere können Blockpolymere, statistische, sequentielle, mikrosequentielle Polymere etc. sein und können in Dispersion oder in Lösung hergestellt werden.

[0019] Als bevorzugte synthetische Dienkautschuke sind geeignet: die Polybutadiene, insbesondere diejenigen, die einen Gehalt an 1,2-Einheiten im Bereich von 4 bis 80 % aufweisen, und diejenigen, die mehr als 90 % 1,4-cis-Bindungen aufweisen, die Polyisoprene, die Butadien-Styrol-Copolymere, insbesondere diejenigen, die einen Styrolgehalt im Bereich von 5 bis 50 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, einen Gehalt an 1,2-Bindungen im Butadienteil im Bereich von 4 bis 65 %, einen Gehalt an 1,4-trans-Bindungen im Bereich von 30 bis 80 % aufweisen, diejenigen, die einen Gesamtgehalt an aromatischer Verbindung im Bereich von 5 bis 50 % und eine Glasübergangstemperatur (Tg) im Bereich von 0 bis –80 °C aufweisen und ganz besonders diejenigen, die einen Styrolgehalt im Bereich von 25 bis 30 Gew.-%, einen Gehalt an vinylischen Bindungen im Butadienteil im Bereich von 55 bis 65 %, einen Gehalt an 1,4-trans-Bindungen im Bereich von 20 bis 25 % und eine Glasübergangstemperatur im Bereich von –20 bis –30 °C aufweisen.

[0020] Im Fall der Butadien-Styrol-Isopren-Copolymere sind diejenigen geeignet, die aufweisen: einen Styrolgehalt im Bereich von 5 bis 50 % und insbesondere im Bereich von 10 bis 40 %, einen Isoprengehalt im Bereich von 15 bis 60 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 20 bis 50 Gew.-%, einen Butadiengehalt im Bereich von 5 bis 50 % und insbesondere im Bereich von 20 bis 40 Gew.-%, einen Gehalt an 1,2-Einheiten im Butadienteil im Bereich von 4 bis 85 %, einen Gehalt an 1,4-trans-Einheiten im Butadienteil im Bereich von 6 bis 80 %, einen Gehalt an 1,2 plus -3,4-Einheiten im Isoprenteil im Bereich von 5 bis 70 % und einen Gehalt an 1,4-trans-Einheiten im Isoprenteil im Bereich von 10 bis 50 %.

[0021] Die Synthesekautschuke können mit einem Kupplungsmittel und/oder Mittel zur sternförmigen Vernetzung oder zur Funktionalisierung gekuppelt und/oder sternförmig vernetzt oder auch funktionalisiert sein.

[0022] Diese Kautschuke können mit allen bekannten Mitteln, wie Schwefel, Peroxiden, Bismaleimiden etc., vulkanisiert und/oder vernetzt sein.

[0023] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält die üblichen Füllstoffe und Additive, wie z.B. Ruß, Kieselsäure oder jeden sonstigen verstärkenden hellen Füllstoff, Stearinsäure, verstärkende Harze, Zinkoxid, Aktivatoren, Pigmente, Vulkanisationsbeschleuniger oder Vulkanisationsverzögerer, Alterungsschutzmittel, wie Antioxidantien, Antireversionsmittel, Öle oder verschiedene Verarbeitungshilfsmittel, Tackifier-Harze, Haftvermittler für die Haftung auf Metall, Ozonschutzwachse, Verbindungsmittel und/oder Beschichtungsmittel für die Kieselsäure, etc.

[0024] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in sehr verschiedenen Anwendungen und insbesondere in zahlreichen kautschukhaltigen Erzeugnissen, z.B. in Luftreifen, als Pufferzusammensetzungen zwischen einer Sauerstoffquelle, insbesondere der Luftfüllung eines Reifens oder der Außenluft, und einem in dem Luftreifen zu schützenden Bereich verwendet werden. Beispielhaft können diese Zusammensetzungen auf der Innenseite des Innengummis, zwischen dem Innengummi und der Karkasslage, zwischen der Karkasslage und den Scheitellagen, zwischen den Scheitellagen und dem Laufstreifen, zwischen der Karkasslage und der Seitenwand, sogar auf der Außenseite der Seitenwand verwendet werden.

[0025] Ein erfindungsgemäßer Luftreifen, wobei dieser Luftreifen ein Reifen des Typs ist, der ein Innengummi, eine Karkasslage, die sich von Wulstkern zu Wulstkern erstreckt, Scheitellagen, Seitenwände, die durch Wülste, die mindestens einen Wulstkern aufweisen, und einen Laufstreifen begrenzt werden, aufweist, ist dadurch gekennzeichnet, dass die Pufferschicht oder jede Pufferschicht mindestens eine der folgenden Positionen einnimmt:
radial auf der Innenseite des Innengummis, zwischen dem Innengummi und der Karkasslage, zwischen der Karkasslage und den Scheitellagen, zwischen den Scheitellagen und dem Laufstreifen, zwischen der Karkasslage und den Seitenwänden, in den Seitenwänden oder auf der Außenseite der Seitenwände, in dem Laufstreifen oder auf der Außenseite des Laufstreifens.

[0026] Die Verwendung der erfindungsgemäßen Eisenverbindung ist sehr verschieden von den bekannten Verwendungen von Eisenverbindungen in der Kautschukindustrie, wie z.B. der an sich bekannten Verwendung oxidierender Salze, die die Mastikation von Kautschuken (peptisierende Eigenschaften) oder die Devulkanisation für das Reifen-Recycling fördern, wobei diese Anwendungen beispielsweise in den Dokumenten US-A-3 324 100, EP-A-157 079 und RU-A-2 014 339 beschrieben werden.

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahrens zur Herstellung eines Erzeugnisses auf Kautschukbasis besteht darin, das Eisen(III)-salz durch mechanische Arbeit in das Elastomer oder in die Elastomere, das/die die Pufferzusammensetzung enthält, einzuarbeiten, um den entsprechenden Pufferbereich herzustellen.

[0028] Nach einem weiteren Merkmal besteht dieses Verfahren darin, das Eisen(III)-salz gleichzeitig mit einem Füllstoff, der dafür vorgesehen ist, die Zusammensetzung zu verstärken, in dieses Elastomer oder in diese Elastomere einzuarbeiten.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Verringerung des Rollwiderstands eines Luftreifens besteht darin, ein Eisen(III)-salz, das wie weiter oben definiert ist, in ein Elastomer oder in die Elastomere, aus dem/denen der Luftreifen besteht, durch mechanische Arbeit einzuarbeiten.

[0030] Die Erfindung kann mit Hilfe der folgenden nicht einschränkenden Beispiele leicht verstanden werden.

[0031] Diese Beispiele sind entweder erfindungsgemäße Beispiele oder nicht erfindungsgemäße Beispiele,

in denen Zusammensetzungen ohne metallische Verbindung verwendet werden oder die Cobaltsalze oder Eisen(III)-salze, die nicht der oben angegebenen Formel der vorliegenden Erfindung entsprechen, enthalten.

[0032] Die oxidationsfördernde Wirkung der Eisenverbindungen oder Cobaltverbindungen wird untersucht, indem die Zusammensetzungen einer thermooxidativen Alterung unterzogen werden. Anschließend wird die Sauerstoffaufnahme durch Elementaranalyse gemessen, und man ermittelt die Veränderung der mechanischen Eigenschaften, wie des Moduls, des Hysteresverlustes und der Reißeigenschaften.

[0033] Die Versuche werden unter den folgenden Bedingungen durchgeführt.

Vulkanisation

[0034] Sofern nichts anderes angegeben wird, werden alle Versuche mit Proben durchgeführt, die durch 20- bis 30minütiges Erwärmen auf 150 °C vulkanisiert wurden.

Thermooxidative Alterung

[0035] Man verwendet einen belüfteten Wärmeschrank bei einer Temperatur von 85 °C. Diese Temperatur wird als repräsentativ für die thermischen Bedingungen angesehen, die beim Betrieb von Luftreifen herrschen.

Hystereseverlust

[0036] Die Messung des Hystereseverlusts, oder die Hysterese, (HV) betrifft einen Energieverlust bei 60 °C im Rückprallversuch nach dem Einbringen von Energie, der beim sechsten Aufprall gemessen wird. Der Wert, der in Prozent (%) ausgedrückt wird, ist die Differenz zwischen der zugeführten Energie und der wiedergewonnenen Energie, dividiert durch die zugeführte Energie. Die Verformung für die gemessenen Verluste beträgt 40 %.

Zugversuche

[0037] Es werden der Dehnmodul bei 10%iger Dehnung (DM 10) und der Dehnmodul bei 100%iger Dehnung (DM 100) gemäß der ISO-Norm 37 gemessen.

Scott-Bruchzahl

[0038] Außerdem werden die Reißfestigkeiten (RF) in MPa und die Reißdehnungen (RD) in % gemessen. Alle Zugversuche werden unter den normierten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen gemäß der ISO-Norm 37 durchgeführt.

BEISPIELE

[0039] In den beiden folgenden Beispielen wird die folgende Basiszusammensetzung verwendet, die in an sich bekannter Weise in einem Innenmischer und dann in einem Außenmischer hergestellt wird, wobei alle angegebenen Zahlen Gewichtsteile sind und wobei genauer angegeben wird, dass das Eisen(III)-salz gleichzeitig mit dem Ruß, ZnO, Stearinsäure und dem 6PPD in den Innenmischer, beispielsweise einen Banburry-Mischer, gegeben wird.

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

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

[0040] Aus dieser Basiszusammensetzung werden die folgenden Zusammensetzungen hergestellt, für jedes

der beiden folgenden Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

Vergleichszusammensetzungen:

– Zusammensetzung V1: Basiszusammensetzung ohne Metallderivat.
– Zusammensetzung V2: Basiszusammensetzung, die außerdem 0,25 pce, an Cobaltäquivalent, Cobaltnaphthenat enthält.
– Zusammensetzung V3: Basiszusammensetzung, die außerdem 0,02 pce, an Eisenäquivalent, Eisen(III)-acetylacetonat enthält.

Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung:

– Zusammensetzung E1: Basiszusammensetzung, die außerdem 0,02 pce, an Eisenäquivalent, Eisen(III)-acetat enthält.

[0041] Hinsichtlich der oben angegebenen Vulkanisation bei 150 °C wird darauf hingewiesen, dass diese Vulkanisation für die Vergleichszusammensetzung V2 20 min dauert, während sie für die anderen Zusammensetzungen 30 min dauert.

[0042] 2-a) Mit diesen Zusammensetzungen wurden die Dehnmoduln DM 10 und DM 100 sowie die Hystereseverluste (oder die Hysterese) ermittelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1

	V1	V2	V1	E1
DM10 (MPa)	4,5	5,8	4,5	4,5
DM100 (MPa)	2,2	2,6	2,3	2,3
HV (%)	17	19	16,5	16,5

[0043] Diese Tabelle 1 zeigt, dass das Eisen(III)-salz der Essigsäure in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung E 1 die Eigenschaften der Basiszusammensetzung weniger verändert als das Cobaltnaphthenat in der Vergleichszusammensetzung V2 und dass für diese Zusammensetzung E 1 der Hystereseverlust deutlich geringer ausfällt als der Hystereseverlust der Vergleichszusammensetzung V2.

[0044] 2-b) Das Ziel bestand darin, die Fähigkeit der Zusammensetzung E1 zu zeigen, Sauerstoff nach einer 2 Wochen dauernden und bei 85 °C durchgeführten Thermooxidation zu fixieren, indem sie mit den Vergleichszusammensetzungen V1, V2 und V3 verglichen wird.

[0045] Die Ergebnisse dieser Thermooxidationsversuche sind in der folgenden Tabelle 2 enthalten, in der die Menge an fixiertem Sauerstoff in Gewichtsprozent angegeben wird.

Tabelle 2

	V1	V2	V3	E1
2 Wochen bei 85 °C	0,8	1,1	1,4	1,3

[0046] Tabelle 2 zeigt, dass das Eisen(III)-salz der Essigsäure eine Sauerstofffixierung durch die Zusammensetzung E1 ermöglicht, die besser als die Sauerstofffixierung ist, die mit der Vergleichszusammensetzung V2 erhalten wird, die Cobaltnaphthenat enthält, wobei diese Fixierung deutlich besser ist als die Fixierung, die mit der Vergleichszusammensetzung V1 erhalten wird, die keine Eisenverbindung oder Cobaltverbindung enthält.

[0047] Basiszusammensetzungen, die andere Metallsalze enthalten, die in der Literatur als oxidationsfördernd geschrieben werden, die in einer solchen Menge zugegeben werden, dass eine gleich große molare Metallmenge enthalten ist, bezogen auf die Vergleichszusammensetzung V2, wie Mangan(II)- oder Man-

gan(III)-salze, insbesondere Mangan(II)-carbonat, -acetat, -acetylacetonat, Mangan(III)-acetylacetonat, Molybdän(IV)-salze, insbesondere Molybdän(IV)-sulfid und -oxid, Kupfer(II)-salze, insbesondere Kupfer(II)-hydroxid, -carbonat, -stearat, -acetat, -acetylacetonat, Chrom(III)-salze, insbesondere Chromacetylacetonat, Cer(IV)-sulfat, führen zu ähnlichen Ergebnissen wie den Ergebnissen, die mit der Vergleichszusammensetzung V1 erhalten werden, die kein Metallsalz enthält.

[0048] 2-c) Im übrigen wurde angestrebt, die Moduln und die Reißeigenschaften sowie die Hysterese der erfindungsgemäßen Zusammensetzung E1 im Vergleich mit den Vergleichszusammensetzungen V1, V2 und V3 zu ermitteln, und dies nachdem jede Zusammensetzung der oben erwähnten Alterungsbehandlung durch Thermooxidation (bei einer Temperatur von 85 °C während 2 Wochen) unterzogen worden ist.

[0049] Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabellen 3 enthalten, die für jede Zusammensetzung die Änderung der Werte der verschiedenen Parameter, bezogen auf die Werte der gleichen Zusammensetzung vor dieser Thermooxidationsbehandlung, zeigt.

Tabelle 3

	V1	V2	V3	E1
DM10	+60 %	+55 %	+61 %	+56 %
DM100	122 %	+111 %	–	–
HV	+5,5	+11	+8	+8
RD	-71 %	-78 %	-85 %	-80 %
RF	-63 %	-71 %	-77 %	-73 %

[0050] Im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus Absatz 2-b) zeigt diese Tabelle 3, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung E1 eine Fähigkeit zur Fixierung von Sauerstoff aufweist, die deutlich besser ist, bezogen auf die bekannte Zusammensetzung V2, wobei sie gleichzeitig nach der thermooxidativen Behandlung mechanische Dehn- und Reißeigenschaften aufweist, die sich in einem praktisch analogen Maß nach der thermooxidativen Behandlung geändert haben.

Beispiel 2

Vergleichszusammensetzungen:

– Zusammensetzung V1: Basiszusammensetzung ohne Metallderivat.
– Zusammensetzung V2: Basiszusammensetzung, die außerdem 0,25 pce, an Cobaltäquivalent, Cobaltnaphthenat enthält.
– Zusammensetzung V3: Basiszusammensetzung, die außerdem 0,25 pce, an Eisenäquivalent, Eisen(III)-fumarat enthält.
– Zusammensetzung V4: Basiszusammensetzung, die außerdem 0,25 pce, an Eisenäquivalent, Eisen(III)-gluconat enthält.
– Zusammensetzung V5: Basiszusammensetzung, die außerdem 0,25 pce, an Eisenäquivalent, Eisen(III)-citrat enthält.

Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung:

– Zusammensetzung E2: Basiszusammensetzung, die außerdem 0,02 pce, an Eisenäquivalent, Eisen(III)-pentanoat enthält.

[0051] Hinsichtlich der oben angegebenen Vulkanisation bei 150 °C wird darauf hingewiesen, dass diese Vulkanisation für die Vergleichszusammensetzung V2 20 min dauert, während sie für die anderen Zusammensetzungen 30 min dauert.

[0052] 2-a) Mit diesen Zusammensetzungen wurden die Dehnmoduln DM 10 und DM 100 sowie die Hysteresverluste (oder die Hysterese) bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 4

	V1	V2	E2
DM10 (MPa)	4,5	5,5	4,2
DM100 (MPa)	2,2	2,4	2,2
HV (%)	15,7	19,2	15,6

[0053] Diese Tabelle 4 zeigt, dass das Eisen(III)-salz der Pentansäure in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung E2 die Eigenschaften der Basiszusammensetzung weniger verändert als dies das Cobaltnaphthenat in der Vergleichszusammensetzung V2 tut und dass für diese Zusammensetzung E2 der Hystereseverlust deutlich geringer ausfällt als der Hystereseverlust der Vergleichszusammensetzung V2.

[0054] 2-b) Das Ziel bestand darin, die Fähigkeit der Zusammensetzung E2 zu zeigen, Sauerstoff nach einer 2 Wochen dauernden und bei 85 °C durchgeführten Thermooxidation zu fixieren, indem sie mit den Vergleichszusammensetzungen V1 und V2 verglichen wird.

[0055] Die Ergebnisse dieser Thermooxidationsversuche sind in der folgenden Tabelle 5 enthalten, in der die Menge an fixiertem Sauerstoff in Gewichtsprozent angegeben wird.

Tabelle 5

	V1	V2	E2
2 Wochen bei 85 °C	0,9	1,1	1,4

[0056] Tabelle 5 zeigt, dass das erfindungsgemäße Eisen(III)-salz eine Sauerstofffixierung durch die Zusammensetzung E2 ermöglicht, die besser als die Sauerstofffixierung ist, die mit der cobalthaltigen Vergleichszusammensetzung V2 erhalten wird, wobei diese Fixierung deutlich besser ist als die Fixierung durch die Vergleichszusammensetzung V1, die keine Eisenverbindung oder Cobaltverbindung enthält.

[0057] Basiszusammensetzungen, die andere Metallsalze enthalten, die in der Literatur als oxidationsfördernd geschrieben werden, die in einer solchen Menge zugegeben werden, dass eine gleich große molare Metallmenge enthalten ist, bezogen auf die Vergleichszusammensetzung V2, wie Mangan(II)- oder Mangan(III)-salze, insbesondere Mangan(II)-carbonat, -acetat, -acetylacetonat, Mangan(III)-acetylacetonat, Molybdän(IV)-salze, insbesondere Molybdän(IV)-sulfid und -oxid, Kupfer(II)-salze, insbesondere Kupfer(II)-hydroxid, -carbonat, -stearat, -acetat, -acetylacetonat, Chrom(III)-salze, insbesondere Chromacetylacetonat, Cer(IV)-sulfat, führen zu ähnlichen Ergebnissen wie den Ergebnissen, die mit der Vergleichszusammensetzung V1 erhalten werden, die kein Metallsalz enthält.

[0058] 2-c) Im übrigen wurde angestrebt, die Moduln und die Reißeigenschaften sowie die Hysterese der erfindungsgemäßen Zusammensetzung E2 im Vergleich mit den Vergleichszusammensetzungen V1 und V2 zu ermitteln, und dies nachdem jede Zusammensetzung der oben erwähnten Alterungsbehandlung durch Thermooxidation (bei einer Temperatur von 85 °C während 2 Wochen) unterzogen worden ist.

[0059] Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabellen 6 enthalten, die für jede Zusammensetzung die Änderung der Werte der verschiedenen Parameter, bezogen auf die Werte der gleichen Zusammensetzung vor dieser Thermooxidationsbehandlung, zeigt.

Tabelle 6

	V1	V2	E2
DM10	+46 %	+60 %	+75 %
DM100	113 %	+129 %	–
HV	+7	+8	–
RD	-74 %	-79 %	-87 %
RF	-64 %	-68 %	-80 %

[0060] Im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus Absatz 2-b) zeigt diese Tabelle 6, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung E2 eine Fähigkeit zur Fixierung von Sauerstoff aufweist, die deutlich besser ist als die Sauerstofffixierung durch die bekannten Zusammensetzungen V1 und V2, wobei sie gleichzeitig nach der thermooxidativen Behandlung mechanische Dehn- und Reißeigenschaften aufweist, die sich in einem praktisch analogen Maß nach der thermooxidativen Behandlung geändert haben.

[0061] 2-d) Die Sauerstoffmenge, die in nicht erfindungsgemäßen Zusammensetzungen fixiert wird, die Eisenverbindungen enthalten (Zusammensetzungen V3 bis V5), wurde ermittelt.

[0062] Die Versuche zur Sauerstofffixierung werden nach der Thermooxidationsbehandlung, die in Absatz 2-b) erwähnt worden ist, durchgeführt.

[0063] Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 7 enthalten, deren Darstellung der Darstellung von Tabelle 5 entspricht (fixierter Sauerstoff, angegeben in Gewichtsprozent).

Tabelle 7

	V1	V2	V3	V4	V5
2 Wochen bei 85 °C	0,9	1,1	0,9	0,9	0,9

[0064] Es kann demnach festgestellt werden, dass die Vergleichszusammensetzungen V3 bis V5, die nicht-erfindungsgemäße Eisenverbindungen enthalten, eine Fähigkeit zur Sauerstofffixierung haben, die geringer ausfällt als für die Vergleichszusammensetzung V2, die eine Cobaltverbindung enthält, und die ähnlich groß ist wie die Fähigkeit zur Sauerstofffixierung der Zusammensetzung V1 ohne Metallsalz.

[0065] Aus den oben angegebenen Beispielen folgt, dass eine erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung, d.h. eine Zusammensetzung, die nach Art der Zusammensetzung E2 ein Eisen(III)-salz einer Carbonsäure enthält, die der Summenformel $C_nH_{2n}O_2$ entspricht, in der n im Bereich von 2 bis 5 liegen kann, eine deutliche Senkung des Metallgehalts der Zusammensetzung, bezogen auf die bekannten Zusammensetzungen, ermöglicht, wobei gleichzeitig die Fähigkeit zur Sauerstofffixierung deutlich verbessert wird.

[0066] Aus den oben angegebenen Beispielen folgt ebenfalls, dass eine erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung durch Hystereseverluste gekennzeichnet ist, die deutlich verringert sind, bezogen auf die Hystereseverluste der bekannten Zusammensetzungen.

[0067] Hieraus folgt, dass es die Verwendung einer erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung in einem Luftreifen insbesondere ermöglicht, den Rollwiderstand des Luftreifens deutlich zu senken und die Lebensdauer des Luftreifens zu verbessern.

[0068] Die Erfindung ist selbstverständlich nicht auf die oben beschriebenen Beispiele beschränkt.

Patentansprüche

1. Erzeugnis auf Kautschukbasis, das mindestens eine metallische oder textile Verstärkung und mindestens eine Pufferschicht enthält, die aus einer Kautschukzusammensetzung besteht, die dafür vorgesehen ist, den von außen stammenden Sauerstoff, der in das Erzeugnis diffundiert ist, einzufangen, um die oder jede Verstärkung vor Oxidation zu schützen, dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukzusammensetzung ein Ei-

sen(III)-salz einer Carbonsäure der Summenformen $C_nH_{2n}O_2$, in der n im Bereich von 2 bis 5 liegt, enthält.

2. Erzeugnis auf Kautschukbasis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Salz um Eisen(III)-acetat handelt.

3. Erzeugnis auf Kautschukbasis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Salz um Eisen(III)-pentanoat handelt.

4. Erzeugnis auf Kautschukbasis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Eisen(III)-salzes in der Kautschukzusammensetzung im Bereich von 0,01 bis 0,03 pce an Eisenäquivalent (pce: Gewichtsteile pro 100 Teile Elastomer(e)).

5. Erzeugnis auf Kautschukbasis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukzusammensetzung eine Zusammensetzung auf der Basis von Naturkautschuk oder eines synthetischen Polyisoprens ist.

6. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses auf Kautschukbasis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der oder jeder Pufferschicht das Einarbeiten durch mechanische Arbeit des Salzes in eine Elastomermatrix auf der Basis von Naturkautschuk oder eines synthetischen Polyisoprens umfasst.

7. Herstellungsverfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Einbringen des Salzes gleichzeitig mit dem Einbringen eines verstärkenden Füllstoffs erfolgt, der dafür vorgesehen ist, die Kautschukzusammensetzung zu verstärken.

8. Luftreifen, dadurch gekennzeichnet, dass er aus einem Erzeugnis auf Kautschukbasis nach einem der Ansprüche 1 bis 5 besteht.

9. Luftreifen nach Anspruch 8, der ein Innengummi, eine Karkasslage, die sich von Wulstkern zu Wulstkern erstreckt, Scheitellagen, Seitenwände, die durch Wülste, die mindestens einen Wulstkern aufweisen, und einen Laufstreifen begrenzt werden, aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Pufferschicht oder mindestens eine der Pufferschichten eine der folgenden Positionen einnimmt:
radial auf der Innenseite des Innengummis, zwischen dem Innengummi und der Karkasslage, zwischen der Karkasslage und den Scheitellagen, zwischen den Scheitellagen und dem Laufstreifen, zwischen der Karkasslage und den Seitenwänden, in den Seitenwänden oder auf der Außenseite der Seitenwände, in dem Laufstreifen oder auf der Außenseite des Laufstreifens.

10. Luftreifen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Pufferschicht oder mindestens eine der Pufferschichten zwischen dem Innengummi und der Karkasslage angeordnet ist.

11. Luftreifen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass er für die Ausrüstung eines Schwerlastwagens angepasst ist.

12. Verfahren zum Schutz vor Oxidation mindestens einer metallischen oder textilen Verstärkung eines Erzeugnisses auf Kautschukbasis, dadurch gekennzeichnet, dass es im wesentlichen dar in besteht, mindestens eine Pufferschicht vorzusehen, die aus einer Kautschukzusammensetzung besteht und die dafür vorgesehen ist, den von außen herrührenden Sauerstoff einzufangen, der in das Erzeugnis diffundiert ist, um die Verstärkung oder alle Verstärkungen vor Oxidation zu schützen, wobei die Zusammensetzung ein Eisen(III)-salz einer Carbonsäure der Summenformel $C_nH_{2n}O_2$ enthalt, in der n im Bereich von 2 bis 5 liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen