



(10) **DE 10 2011 053 696 A1** 2013.03.21

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 053 696.5**

(22) Anmeldetag: **16.09.2011**

(43) Offenlegungstag: **21.03.2013**

(51) Int Cl.: **C08L 7/00 (2011.01)**

C08L 9/00 (2011.01)

C08K 3/20 (2011.01)

C08K 5/09 (2011.01)

C08K 3/04 (2011.01)

B60C 1/00 (2011.01)

(71) Anmelder:

**Continental Reifen Deutschland GmbH, 30165,
Hannover, DE**

(72) Erfinder:

**Weinreich, Hajo, Dr., 31552, Apelern, DE; Risi,
Francesca de, 30161, Hannover, DE; Quarantelli,
Carla, 30419, Hannover, DE**

(74) Vertreter:

Finger, Karsten, Dipl.-Phys., 30165, Hannover, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Kautschukmischung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung, insbesondere für Fahrzeugluftreifen, Gurte, Riemen und Schläuche.

Die schwefelvernetzbare Kautschukmischung enthält folgende Bestandteile:

- 50 bis 100 phr synthetisches und / oder natürliches Polyisopren und
- 10 bis 300 phr wenigstens eines Füllstoffs und
- 0,1 bis 2,5 phr Zinkoxid und
- 0,1 bis 1,5 phr Stearinsäure und
- 1 bis 5 phr Zink-2-Ethylhexanoat und
- weitere Zusatzstoffe.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzbar Kautschukmischung, insbesondere für Fahrzeugluftreifen, Gurte, Riemen und Schläuche.

[0002] Die Kautschukzusammensetzung des Laufstreifens bestimmt in hohem Maße die Fahreigenschaften eines Reifens, insbesondere eines Fahrzeugsreifens. Ebenso sind die Kautschukmischungen, die in Riemen, Schläuchen und Gurten Verwendung vor allem in den mechanisch stark belasteten Stellen finden, für Stabilität und Langlebigkeit dieser Gummiartikel im Wesentlichen verantwortlich. Daher werden an diese Kautschukmischungen für Fahrzeugsreifen, Gurte, Riemen und Schläuche sehr hohe Anforderungen gestellt.

[0003] Ein wesentlicher Bestandteil der Kautschukzusammensetzung ist hierbei Zinkoxid, welches als Aktivator bei der Vulkanisation benötigt wird. Zinkoxid aktiviert den Schwefel in den schwefelvernetzenden Kautschukmischungen und führt in Kombination mit Stearinsäure zu einer besseren Vernetzung der Mischung. Stearinsäure löst hierbei das Zinkoxid als Zinkstearat und macht das Zinkion erst für die Vernetzung zugänglich. Zink als Schwermetall ist allerdings zunehmend als Bestandteil von Kautschukmischungen unerwünscht geworden. Es wird daher versucht den Anteil an zinkhaltigen Reagenzien aus gesundheitlichen und umweltfreundlichen Aspekten zu reduzieren. Eine vollständige Reduktion von zinkhaltigen Verbindungen in schwefelvernetzbar Kautschukmischungen ist bisher ohne Einbußen in den physikalischen Eigenschaften der oben genannten Kautschukartikel nicht möglich.

[0004] In EP1 777 260 B1, EP 1 767 569 A1 oder auch in DE 10 2009 003 720 A1 werden beispielsweise zur Reduzierung des Zinkanteils feinteilige Zinkoxide mit hoher spezifischer Oberfläche verwendet. Hierbei handelt es sich in der Regel um so genannte Nano-Zinkoxide. Nano-Partikel sind allgemein für ihr schwieriges Verarbeitungsverhalten bekannt und die Handhabung ist aufgrund der dabei auftretenden nanopartikelhaltigen Stäube gesundheitsgefährdend.

[0005] Aus WO 2007/033720 A1 ist zwar bekannt, dass sich die Stearinsäure durch Zink-2-Ethylhexanoat ersetzen lässt, allerdings ist weiterhin Zinkoxid als Aktivator notwendig und gute Eigenschaften lassen sich auch nur durch das zusätzliche Vorhandensein von Zinkalkyldithiophosphat als Beschleuniger erzielen, was in Summe zu einer deutlichen Erhöhung des Gesamt-Zinkgehaltes in der Kautschukmischung führt.

[0006] Zink-2-Ethylhexanoat ist beispielsweise aus GB 1 260 852 als Prozesshilfsmittel für Kautschukmischungen mit Naturkautschuk als Hauptkomponente bekannt. Hierbei dient es als Ersatz für Zinkoxid und Stearinsäure, wodurch der Zinkgehalt zwar deutlich reduziert wird, aber keine ausreichende Stabilität in den Vulkanisationseigenschaften und auch keine Verbesserung in den physikalischen Eigenschaften zu beobachten ist.

[0007] Die Verwendung anderer zinkionenhaltiger Substanzen, wie beispielsweise Zinkseifen, führt ebenfalls zu unzureichend vernetzten Systemen mit geringer Stabilität und verschlechterten physikalischen Eigenschaften.

[0008] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher eine schwefelvernetzbar Kautschukmischung mit hohem Naturkautschukanteil bereitzustellen, die sich durch eine möglichst niedrige Konzentration an zinkhaltigen Mischungsingredienzien auszeichnet ohne dass durch die niedrige Konzentration des Zinkanteils nennenswerte Einbußen in den physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise Rollwiderstandsverhalten und Abriebverhalten, oder den Vulkanisationseigenschaften der Kautschukmischung verursacht werden.

[0009] Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Kautschukmischung, die folgende Bestandteile enthält:

- 50 bis 100 phr synthetisches und / oder natürliches Polyisopren und
- 10 bis 300 phr wenigstens eines Füllstoffs und
- 0,1 bis 2,5 phr Zinkoxid und
- 0,1 bis 1,5 phr Stearinsäure und
- 1 bis 5 phr Zink-2-Ethylhexanoat und
- weitere Zusatzstoffe.

[0010] Überraschenderweise wurde gefunden, dass in Kautschukmischungen mit Naturkautschuk als Hauptpolymerkomponente bei reduziertem Gehalt an Zinkoxid und Stearinsäure und gleichzeitiger Verwendung von Zink-2-Ethylhexanoat die Nachteile hinsichtlich Rollwiderstands- und Abriebsverhaltens aufgehoben werden.

[0011] Dies führt nicht nur zu einer deutlichen Reduzierung des Gesamt-Zinkgehaltes in der Kautschukmischung, sondern ergibt weiterhin einen positiven Einfluss auf das Vulkanisationsverhalten und gleichzeitig auch auf weitere physikalische Eigenschaften.

[0012] Dies gilt nicht nur für den Fahrzeuglaufstreifen, sondern auch für alle anderen Bauteile eines Reifens. Die Kautschukmischungen für die weiteren inneren Reifenbauteile werden im Folgenden zusammengefasst, und wie in der Reifentechnologie üblich, auch als body compounds oder body-Mischungen bezeichnet.

[0013] Weitere Anwendung findet die erfindungsgemäße Kautschukmischung in der Mischungsentwicklung für Riemen, Gurte und Schläuche. Diese technischen Kautschukartikel finden im täglichen Leben überall Verwendung, z.B. in Aufzügen, in der Automobilindustrie, in der Rohstoffindustrie, in der Lebensmittelindustrie und in der Medizintechnik.

[0014] Die Kautschukmischung enthält 50 bis 100 phr natürliches und / oder synthetisches Polyisopren d.h. das das Polyisopren die Hauptkomponente des Polymersystems der Kautschukmischung darstellt. .

[0015] Bevorzugt ist es, wenn das Polyisopren in Mengen von 60 bis 100 phr, besonders bevorzugt in Mengen von 70 bis 100 phr, ganz besonders bevorzugt in Mengen von 80 bis 100 phr, wiederum ganz besonders bevorzugt in Mengen von 90 bis 100 phr, verwendet wird. Vorzugsweise kann die Kautschukmischung als einzige Polymerkomponente ein Polyisopren enthalten. Hierbei kann es sich um 100 phr natürliches Polyisopren oder um 100 phr synthetisches Polyisopren oder um 100 phr einer beliebigen Kombination aus natürlichem und synthetischem Polyisopren handeln.

[0016] Die in dieser Schrift verwendete Angabe phr (parts per hundred parts of rubber by weight) ist dabei die in der Kautschukindustrie übliche Mengenangabe für Mischungsrezepturen. Die Dosierung der Gewichtsteile der einzelnen Substanzen wird dabei stets auf 100 Gewichtsteile der gesamten Masse aller in der Mischung vorhandenen Kautschuke bezogen.

[0017] Des Weiteren kann die erfindungsgemäße Kautschukmischung noch wenigstens einen weiteren polaren oder unpolaren Kautschuk enthalten.

[0018] Der polare oder unpolare Kautschuk ist dabei ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Styrolbutadienkautschuk und / oder lösungspolymerisiertem Styrolbutadienkautschuk und / oder emulsionspolymerisiertem Styrolbutadienkautschuk und / oder Butadienkautschuk und / oder Flüssigkautschuken und / oder Halobutylkautschuk und / oder Polynorbornen und / oder Isopren-Isobutylene-Copolymer und / oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk und / oder Nitrilkautschuk und / oder Chloroprenkautschuk und / oder Acrylat-Kautschuk und / oder Fluorkautschuk und / oder Silikon-Kautschuk und / oder Epichlorhydrinkautschuk und / oder Styrol-Isopren-Butadien-Terpolymer und / oder hydrierter Acrylnitrilbutadien-kautschuk und / oder Isopren-Butadien-Copolymer und / oder hydrierter Styrolbutadien-kautschuk.

[0019] Insbesondere Nitrilkautschuk, hydrierter Acrylnitrilbutadienkautschuk, Chloroprenkautschuk, Butylkautschuk, Halobutylkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk kommen bei der Herstellung von technischen Kautschukartikeln, wie Gurte, Riemen und Schläuche, zum Einsatz.

[0020] Der Styrolbutadienkautschuk und / oder der lösungspolymerisierte Styrolbutadienkautschuk und / oder der emulsionspolymerisierte Styrolbutadienkautschuk kann mit Hydroxylgruppen und / oder Epoxygruppen und / oder Siloxangruppen und / oder Aminogruppen und / oder Aminosiloxan und / oder Carboxylgruppen und / oder Phtalocyaningruppen modifiziert sein. Es kommen aber auch weitere, der fachkundigen Person bekannte, Modifizierungen, auch als Funktionalisierungen bezeichnet, in Frage.

[0021] Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält des Weiteren 10 bis 300 phr wenigstens eines Füllstoffs. Hierbei kann es sich um einen hellen und / oder um einen dunklen Füllstoff handeln.

[0022] Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn es sich bei dem Füllstoff um einen dunklen Füllstoff handelt, insbesondere um Ruß.

[0023] Der Ruß wird in einer bevorzugten Ausführungsform in Mengen von 10 bis 300 phr, besonders bevorzugt in Mengen von 10 bis 200 phr, ganz besonders bevorzugt in Mengen von 20 bis 100 phr, eingesetzt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat der Ruß eine Iodzahl, gemäß ASTM D 1510, die auch als Iodabsorptionszahl bezeichnet wird, größer oder gleich 20 g/kg, bevorzugt größer oder gleich 35 g/kg, beson-

ders bevorzugt größer oder gleich 50 g/kg, ganz besonders bevorzugt größer oder gleich 75 g/kg und eine DBP-Zahl größer oder gleich 60 cm³ /100g, bevorzugt größer oder gleich 80 cm³ /100g. Die DBP-Zahl gemäß ASTM D 2414 bestimmt das spezifische Absorptionsvolumen eines Rußes oder eines hellen Füllstoffes mittels Dibutylphthalat. Die Verwendung eines derartigen Rußes führt in der Regel zu einer weiteren Verbesserung des Abriebverhaltens.

[0024] Die Kautschukmischung kann weiterhin noch wenigstens einen hellen Füllstoff, insbesondere Kieselsäure, enthalten.

[0025] Die in der Kautschukindustrie eingesetzten Kieselsäuren sind in der Regel gefällte Kieselsäuren, die insbesondere nach ihrer Oberfläche charakterisiert werden. Zur Charakterisierung werden dabei die Stickstoff-Oberfläche (BET) gemäß DIN 66131 und DIN 66132 als Maß für die innere und äußere Füllstoffoberfläche in m²/g und die CTAB-Oberfläche gemäß ASTM D 3765 als Maß für die äußere Oberfläche, die oftmals als die kautschukwirksame Oberfläche angesehen wird, in m²/g angegeben.

[0026] Bevorzugt werden Kieselsäuren mit einer Stickstoff-Oberfläche größer oder gleich 80 m²/g, bevorzugt zwischen 80 und 400 m²/g, besonders bevorzugt zwischen 100 und 350 m²/g, wiederum ganz besonders bevorzugt zwischen 100 und 270 m²/g, und einer CTAB-Oberfläche zwischen 80 und 400 m²/g, bevorzugt zwischen 80 und 350 m²/g und besonders bevorzugt zwischen 80 und 270 m²/g, eingesetzt. Eine derartige Kieselsäure zeigt einen positiven Einfluss auf das Rollwiderstandsverhalten.

[0027] Die erfindungsgemäße Kautschukmischung kann daher entweder nur dunklen Füllstoff oder nur hellen Füllstoff enthalten. Es ist aber auch eine Kombination aus dunklem und hellem Füllstoff möglich, wobei sich in diesem Fall die Mengenangabe auf die Kombination aus beiden Füllstoffen bezieht.

[0028] Die Kautschukmischung kann neben Kieselsäure und Ruß auch noch weitere Füllstoffe wie Aluminiumhydroxid, Schichtsilikate, Kalk, Kreide, Stärke, Magnesiumoxid, Titandioxid, Kautschukgele, Kurzfasern usw. in beliebigen Kombinationen enthalten.

[0029] Falls ein Kupplungsagens, in Form von Silan oder einer siliziumorganischen Verbindung, verwendet wird, so beträgt die Menge des Kupplungsagens 0 bis 20 phr, bevorzugt 0,1 bis 15 phr, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 phr. Als Kupplungsagenzien können dabei alle der fachkundigen Person für die Verwendung in Kautschukmischungen bekannten verwendet werden.

[0030] Es können in der Kautschukmischung 0,1 bis 140 phr, bevorzugt 1 bis 80 phr zumindest eines Weichmachers vorhanden sein. Dieser Weichmacher ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mineralölen und / oder synthetischen Weichmachern und / oder Fettsäuren und / oder Fettsäurederivaten und / oder Harzen und / oder Faktisse und / oder Glyceriden und / oder flüssigen Polymeren und / oder Terpenen und / oder Saatenölen und / oder Biomass-To-Liquid-Ölen und / oder Rubber-To-Liquid-Ölen.

[0031] Bei der Verwendung von Mineralöl ist dieses bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus DAE (Distillated Aromatic Extracts) und / oder RAE (Residual Aromatic Extract) und / oder TDAE (Treated Distillated Aromatic Extracts) und / oder MES (Mild Extracted Solvents) und / oder naphthenische Öle.

[0032] Erfindungswesentlich ist, dass die Kautschukmischung lediglich 0,1 bis 2,5 phr Zinkoxid und lediglich 0,1 bis 1,5 phr Stearinsäure enthält. Bevorzugt enthält die Kautschukmischung 0,1 bis 2 phr, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 phr Zinkoxid und 0,1 bis 1 phr, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 phr Stearinsäure.

[0033] Wie eingangs bereits erwähnt, ist es üblich, einer Kautschukmischung für die Schwefelvernetzung mit Vulkanisationsbeschleunigern Zinkoxid als Aktivator meist in Kombination mit Fettsäuren (z. B. Stearinsäure) zuzusetzen. Der Schwefel wird dann durch Komplexbildung für die Vulkanisation aktiviert. Um eine Gesundheitsgefährdung zu vermeiden oder zumindest zu reduzieren, weist das Zinkoxid vorzugsweise eine BET-Oberfläche von weniger als 10 m²/g auf.

[0034] Um die durch die Reduzierung von Zinkoxid und Stearinsäure auftretenden Nachteile nicht zu verstärken werden der Kautschukmischung erfindungsgemäß 1 bis 5 phr, bevorzugt 1 bis 3 phr, Zink-2-Ethylhexanoat (ZEH) hinzugefügt.

[0035] Die absolute Menge an eingesetztem Zink ist dabei im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Mischungssystemen mit Zinkoxid weiter reduziert. Dies ist bedingt durch die stark unterschiedlichen

Molekulargewichte von Zinkoxid und ZEH. Zinkoxid besitzt ein Molekulargewicht von 81,4 g/mol und ZEH besitzt ein Molekulargewicht von 351,8 g/mol.

[0036] Weiterhin enthält die Kautschukmischung noch weitere Zusatzstoffe.

[0037] Weitere Zusatzstoffe beinhaltet im Wesentlichen das Vernetzungssystem (Vernetzer, Schwefelspender und / oder elementarer Schwefel, Beschleuniger und Verzögerer), Ozonschutzmittel, Alterungsschutzmittel, Mastikationshilfsmittel, Verarbeitungshilfsmittel und weitere Aktivatoren. Der Mengenanteil der Gesamtmenge an weiteren Zusatzstoffen beträgt 3 bis 150 phr, bevorzugt 3 bis 100 phr und besonders bevorzugt 5 bis 80 phr.

[0038] Die Vulkanisation der Kautschukmischung wird für die Verwendung in Fahrzeugluftreifen vorzugsweise in Anwesenheit von elementarem Schwefel oder Schwefelspendern durchgeführt, wobei einige Schwefelspender zugleich als Vulkanisationsbeschleuniger wirken können. Elementarer Schwefel und / oder Schwefelspender werden im letzten Mischungsschritt in den von der Fachkundigen Person gebräuchlichen Mengen (0,4 bis 10 phr, wobei elementarer Schwefel bevorzugt in Mengen von 0 bis 6 phr, besonders bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 4 phr enthalten ist) der Kautschukmischung zugesetzt.

[0039] Zur Kontrolle der erforderlichen Zeit und / oder Temperatur der Vulkanisation und zur Verbesserung der Vulkanisateigenschaften kann die Kautschukmischung vulkanisationsbeeinflussende Substanzen wie Vulkanisationsbeschleuniger, Vulkanisationsverzögerer und Vulkanisationsaktivatoren, die in den obig beschriebenen Zusatzstoffen enthalten sind, enthalten.

[0040] Der Vulkanisationsbeschleuniger ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Sulfenamidbeschleuniger und / oder Thiazolbeschleuniger und / oder Thiurambeschleuniger und / oder Mercaptobeschleuniger und / oder Dithiocarbamatbeschleuniger und / oder Aminbeschleuniger und / oder Dithiophosphate und / oder Thioharnstoffe.

[0041] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung erfolgt nach dem in der Kautschukindustrie üblichen Verfahren, bei dem zunächst in ein oder mehreren Mischstufen eine Grundmischung mit allen Bestandteilen außer dem Vulkanisationssystem (Schwefel und vulkanisationsbeeinflussende Substanzen) hergestellt wird. Durch Zugabe des Vulkanisationssystems in einer letzten Mischstufe wird die Fertigmischung erzeugt. Die Fertigmischung wird z.B. durch einen Extrusionsvorgang weiterverarbeitet und in die entsprechende Form gebracht.

[0042] Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zu Grunde, obig beschriebene Kautschukmischung, zur Herstellung von Fahrzeugluftreifen, insbesondere zur Herstellung des Laufstreifens eines Reifens und / oder einer Body-Mischung eines Reifens und zur Herstellung von Riemen, Gurten und Schläuchen zu verwenden.

[0043] Bei dem Fahrzeugluftreifen handelt es sich um einen PKW-Reifen oder um einen Nutzfahrzeugreifen, so dass die Kautschukmischung für den Laufstreifen und / oder für eine Body-Mischung eines PKWs oder eines Nutzfahrzeuges Verwendung findet.

[0044] Der Begriff Body-Mischung beinhaltet im Wesentlichen Seitenwand, Innenseele, Apex, Gürtel, Schulter, Gürtelprofil, Squeege, Karkasse, Wulstverstärker, weitere Verstärkungseinlagen und / oder Bandage.

[0045] Zur Verwendung in Fahrzeugluftreifen wird die Mischung bevorzugt in die Form eines Laufstreifens gebracht und bei der Herstellung des Fahrzeugreifenrohlings wie bekannt aufgebracht. Der Laufstreifen kann aber auch in Form eines schmalen Kautschukmischungsstreifens auf einen Reifenrohling aufgewickelt werden. Ist der Laufstreifen in Cap und Base zweigeteilt, so findet die Kautschukmischung bevorzugt Anwendung als Mischung für die Cap. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung zur Verwendung als Body-Mischung in Fahrzeugreifen erfolgt wie bereits für den Laufstreifen beschrieben. Der Unterschied liegt in der Formgebung nach dem Extrusionsvorgang. Die so erhaltenen Formen der erfindungsgemäßen Kautschukmischung für eine oder mehrere unterschiedliche Body-Mischungen dienen dann dem Aufbau eines Reifenrohlings. Zur Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung in Riemen und Gurten, insbesondere in Fördergurten, wird die extrudierte Mischung in die entsprechende Form gebracht und dabei oder nachher häufig mit Festigkeitsträgern, z.B. synthetische Fasern oder Stahlcorde, versehen. Zumeist ergibt sich so ein mehrlagiger Aufbau, bestehend aus einer und / oder mehrerer Lagen Kautschukmischung, einer und / oder mehrerer Lagen gleicher und / oder verschiedener Festigkeitsträger und einer und / oder mehreren weiteren Lagen dergleichen und / oder einer anderen Kautschukmischung.

[0046] Zur Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung in Schläuchen wird auf die im Handbuch der Kautschuktechnologie, Dr. Gupta Verlag, 2001, Kapitel 13.4 beschriebenen Verfahren verwiesen.

[0047] Die Erfindung soll nun anhand von Vergleichs- und Ausführungsbeispielen, die in Tabellen 1a und 1b zusammengefasst sind, näher erläutert werden. In der Tabelle mit der Kennzeichnung „a“ sind jeweils die Mischungszusammensetzungen aufgeführt, in der Tabelle mit der Kennzeichnung „b“ sind die physikalischen Eigenschaften dieser Mischungen aufgelistet. Die mit „E“ gekennzeichneten Mischungen sind hierbei erfindungsgemäße Mischungen, während es sich bei den mit „V“ gekennzeichneten Mischungen um Vergleichsmischungen handelt.

[0048] Bei sämtlichen in der Tabelle enthaltenen Mischungsbeispielen sind die angegebenen Mengenangaben Gewichtsteile, die auf 100 Gewichtsteile Gesamtkautschuk bezogen sind (phr).

[0049] Die Mischungsherstellung erfolgte unter üblichen Bedingungen in zwei Stufen in einem Labortangentialmischer. Aus sämtlichen Mischungen wurden Prüfkörper durch Vulkanisation hergestellt und mit diesen Prüfkörpern für die Kautschukindustrie typische Materialeigenschaften bestimmt. Für die obig beschriebenen Tests an Prüfkörpern wurden folgende Testverfahren angewandt:

- Shore-A-Härte bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 505
- Mooney-Viskosität ML1 + 3 gemäß ASTM D1646
- Rückprallelastizität bei 70°C gemäß DIN 53 512
- Reißfestigkeit bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 479
- Abrieb bei Raumtemperatur gemäß DIN/ISO 4649
- Vernetzungsgeschwindigkeit $k(30/90)$ zwischen 30% und 90% Umsatz gemäß DIN 53 529
- Relativer Vernetzungsgrad von 5% (t_5 Anvulkanisationszeit) und 95% (t_{95} , Ausvulkanisationszeit) mittels rotorlosem Vulkameter (MDR = Moving Disc Rheometer) gemäß DIN 53 529
- Druckverformungsrest (compression set) bei 100°C gemäß DIN 53 517 bzw. DIN ISO 815 oder ASTM D 395
- Netzwerkstärke (Fe-Fa) mittels rotorlosem Vulkameter (MDR = Moving Disc Rheometer) gemäß DIN 53 529, wobei Fe-Fa die Differenz aus minimalem und maximalem Drehmoment in dNm darstellt

Tabelle 1a

Bestandteile	Einheit	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	E1	E2	E3
NR, TSR	phr	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ruß, N339	phr	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Weichmacher ^a	phr	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Zinkoxid	phr	3	2	1	--	--	--	--	1	1,5	2
Stearinsäure	phr	1	0,67	0,33	---	--	--	--	0,33	0,5	0,67
Zinkstearat	phr	--	--	--	--	--	--	3	--	--	--
ZEH ^b	phr	--	--	--	--	1	3	--	3	3	3
Schwefel	phr	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Beschleuniger ^c	phr	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Beschleuniger ^d	phr	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8

^a Mineralöl, TDAE; ^b Struktol ZEH-75, Schill & Seilacher, Aktivgehalt: 75% auf Kieselsäure; ^c Guanidinbeschleuniger, DPG;

^d Sulfenamidbeschleuniger, CBS

Tabelle 1b

Eigenschaft	Einheit	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	E1	E2	E3
k (30/90)		1,35	1,82	2,20	3,20	4,20	2,70	3,37	1,58	1,37	1,35
Viskosität	Mooney	71,9	74,8	79,7	92,1	84,4	88,9	79,8	69,5	65,3	62,9
t5	min	1,74	1,56	1,43	1,01	1,05	1,27	1,08	1,74	1,72	1,8
t95	min	4,48	3,61	3,04	2,09	1,88	2,47	2,07	3,96	4,31	4,47
Härte	ShA	62,2	57,9	55,7	42	45,5	52,5	46,5	59,8	60,3	60,7
Fe-Fa	dNm	14,9	14,3	14,0	7,0	10,2	13,7	9,9	14,8	14,9	14,9
Rückprall 70°C	%	54,9	51,1	47,3	33,2	32,7	38,8	32	47,1	51,1	52,7
Reißfestigkeit	N/mm ²	18,4	17,9	17,6	7,5	9,0	11,7	10,1	17,7	17,5	18,0
Compr. Set	%	40,8	48,2	57	77,4	73,7	65,7	51,9	45,7	41,1	37,1
Abrieb	mm ³	129	152	169	287	258	187	294	128	129	121

[0050] Anhand der Ausführungsbeispiele lässt sich der Effekt einer Reduktion von Zinkoxid und Stearinsäure in Kautschukmischungen mit Naturkautschuk als Hauptpolymerkomponente zeigen. Die Vergleichsmischung V1 zeigt eine Modellmischung mit Naturkautschuk und standardisierter Zinkoxidmenge. Sie bildet die Referenz bezüglich der physikalischen Eigenschaften. V2 und V3 zeigen eine Zinkoxidreduktion und eine proportionale Anpassung des Stearinsäuregehalts. In Kautschukmischungen mit Naturkautschuk als Hauptpolymerkomponente (siehe V1 bis V3) führt eine Zinkoxid- und Stearinsäurereduktion zu Vulkanisaten mit signifikant verschlechtertem Rollwiderstands- und Abriebverhalten. Das Prozeßverhalten, indiziert durch die Scorchzeit t5, wird ebenfalls verschlechtert.

[0051] V4 wiederum ist frei von Stearinsäure und Zinkoxid, während V5 und V6 den Einfluss verschiedener Konzentrationen von ZEH auf Zinkoxid-freie Kautschukmischungen aufweist. Ersetzt man das Zinkoxid und die Stearinsäure durch ZEH (Siehe V5 und V6), so bleiben Roll- und Abriebwiderstand, das Prozeßverhalten

und auch die thermische Stabilität, indiziert durch den Compression Set, auf unakzeptabel schlechtem Niveau. V7 zeigt den Einfluss einer phr-äquivalenten Menge Zinkseife, hier Zinkstearat, was analog V5 und V6 zu schlechten physikalischen Eigenschaften, insbesondere verschlechtertem Abriebverhalten, führt.

[0052] E1 bis E3 zeigen die Eigenschaften eines Mischungssystems, welches ZEH enthält, in Kombination mit verschiedenen Zinkoxid- und Stearinsäuregehalten. Wie anhand der Tabelle 1b ersichtlich ist, kann bereits bei einer Konzentration von 1 phr Zinkoxid in Kombination mit ZEH die Viskosität, die Vulkanisationskinetik $k(30/90)$, die Netzwerkstärke (Fe-Fa) und die Scorchsicherheit t_5 stabilisiert werden. Des Weiteren befinden sich Festigkeit und Shore-Härte auf dem Niveau der Referenz. Für das Rollwiderstandsverhalten, dargestellt durch den Rückprall bei 70°C, zeigt sich, dass eine Zinkoxidkonzentration von wenigstens 1,5 phr vorteilhaft zu sein scheint.

[0053] Der Compression Set und das Abriebverhalten zeigen für die Mischungen E1 bis E2 ein überraschend positives Verhalten.

[0054] Im Vergleich zu V1 ergibt sich für E1 eine Reduzierung des Gesamt-Zinkgehaltes in der Kautschukmischung von 59%, für E2 ergibt sich eine Reduzierung von 42% und für E3 ergibt sich immer noch eine Reduzierung von 26%.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 1777260 B1 [0004]
- EP 1767569 A1 [0004]
- DE 102009003720 A1 [0004]
- WO 2007/033720 A1 [0005]
- GB 1260852 [0006]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- ASTM D 1510 [0023]
- ASTM D 2414 [0023]
- DIN 66131 [0025]
- ASTM D 3765 [0025]
- Handbuch der Kautschuktechnologie, Dr. Gupta Verlag, 2001, Kapitel 13.4 [0046]
- DIN 53 505 [0049]
- ASTM D1646 [0049]
- DIN 53 512 [0049]
- DIN 53 479 [0049]
- DIN/ISO 4649 [0049]
- DIN 53 529 [0049]
- DIN 53 517 [0049]
- DIN ISO 815 [0049]
- ASTM D 395 [0049]

Patentansprüche

1. Schwefelvernetzbarer Kautschukmischung, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie frei von Zinkoxid und frei von Stearinsäure ist und folgende Bestandteile enthält:
 - 50 bis 100 phr synthetisches und / oder natürliches Polyisopren und
 - 10 bis 300 phr wenigstens eines Füllstoffs und
 - 0,1 bis 2,5 phr Zinkoxid und
 - 0,1 bis 1,5 phr Stearinsäure und
 - 1 bis 5 phr Zink-2-Ethylhexanoat und
 - weitere Zusatzstoffe.
2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 70 bis 100 phr synthetisches und / oder natürliches Polyisopren enthält.
3. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie 90 bis 100 phr synthetisches und / oder natürliches Polyisopren enthält.
4. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff Ruß ist.
5. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 2 phr Zinkoxid enthält.
6. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 1 phr Stearinsäure enthält.
7. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 3 phr Zink-2-Ethylhexanoat enthält.
8. Verwendung einer Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung eines Fahrzeugluftreifens und / oder zur Herstellung eines Gurtes, Riemens oder Schlauches.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen