



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 397 372 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 536/92

(51) Int.Cl.⁵ : B60C 1/00

(22) Anmeldetag: 17. 3.1992

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1993

(45) Ausgabetag: 25. 3.1994

(56) Entgegenhaltungen:

DATABASE WPIL, DERWENT (C) NR. 88-088469 & JP-ABSTRACT
NR. 63-39935 (SEITE 80 C 512)
JP-ABSTRACT NR. 1-221441
DE-OS3043688

(73) Patentinhaber:

SEMPERIT REIFEN AKTIENGESELLSCHAFT
A-2514 TRAIKIRCHEN, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

HAUSMANN BERNADETTE DR.
PUCHBERG, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) FAHRZEUGREIFEN

(57) Fahrzeugreifen, dessen Laufstreifen aus einer Kautschukmischung besteht, welche einen Weichmacheranteil enthält, der Triglyceride von Fettsäuren, die von natürlichem pflanzlichen Öl stammen, enthält. Der Weichmacheranteil besteht ausschließlich aus natürlichem pflanzlichen Öl, wobei die Triglyceride zumindest zum Teil einen Ölsäuregehalt von > 50% aufweisen.

AT 397 372 B

Die Erfindung betrifft einen Fahrzeugreifen, dessen Laufstreifen aus einer Kautschukmischung besteht, die einen Weichmacheranteil enthält, welcher Triglyceride von Fettsäuren, die von natürlichem pflanzlichen Öl stammen, enthält.

Ein derartiger Fahrzeugreifen ist aus Patent Abstract of Japan, Vol. 13, Nr. 536 (C-660) (3884), 5 Nr. 1-221441 bekannt, wobei der Kautschukmischung für den Laufstreifen Holzöl (Tung-Öl) beigemengt wird. Holzöl ist ein natürliches pflanzliches Öl, welches zu etwa 50 % in den Fruchtkernen von Bäumen verschiedener Aleuritis-Arten enthalten ist. Gemäß Seite 232 aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A10, 1987, enthält Holzöl etwa 80 % Eleostearinsäure, 4 % Linolsäure, 3 % Linolensäure, 8 % Ölsäure, 1 % Stearinsäure und 4 % Palmitinsäure.

Aus Patent Abstract of Japan, Vol. 12, Nr. 252 (C-512) (3099), Nr. 63-39935 ist es ferner bekannt, dem Laufstreifen Triglyceride beizumengen, die synthetisch hergestellt werden und kurzkettige Acylgruppen haben.

Kautschukmischungen für Laufstreifen enthalten üblicherweise eine Vielzahl von Stoffen, welche der Mischung und dem fertigen Fahrzeugreifen bestimmte Eigenschaften verleihen. Zu diesen Inhaltsstoffen zählen insbesondere Polymere bzw. Elastomere, Füllstoffe, Weichmacher, Kohlenwasserstoffe und Ester sowie Alterungsschutzmittel und Vernetzungssysteme. Polymere bestimmen die Traktionseigenschaften des Reifens. Füllstoffe beeinflussen im Vulkanisat vor allem die Härte, die Festigkeit und die Dehnung. Weichmacher sind insbesondere niedermolekulare, überwiegend flüssige Stoffe auf Basis von Kohlenwasserstoffen oder Estern und werden dem Polymer-Füllstoff-Gemisch zugesetzt. Sie verbessern das Verarbeitungsverhalten und beeinflussen das Eigenschaftsbild der Vulkanisate, z. B. Festigkeit, Härte, Dehnung und Dämpfungsverhalten. Alterungsschutzmittel dienen der Verbesserung der Hitze-, der Witterungs- und der Ozonbeständigkeit von Vulkanisaten. Die Vernetzungssysteme bewirken die chemische Umwandlung des unvernetzten Rohpolymers unter Druck und Temperatur in den eigentlichen Werkstoff. Zu den Vernetzungssystemen zählen Schwefel und Vulkanisationsbeschleuniger in Verbindung mit Metalloxiden.

Die genannten Inhaltsstoffe erfüllen in technischer Hinsicht zwar die gestellten Anforderungen, einige von ihnen lassen aber in Bezug auf Umweltverträglichkeit zu wünschen übrig. Das gilt insbesondere für die aromatischen Weichmacher, welche polzyklische Aromaten enthalten, die beim Menschen als krebserregend gelten. Der wesentliche technologische Zweck der Zugabe von Weichmachern ist darin zu sehen, daß sie der rohen Kautschukmischung eine verbesserte Verarbeitbarkeit, z. B. Klebrigkeit verleihen. Ferner beeinflussen sie das Dämpfungs- und das Naßhaftverhalten des Reifens. Auch Vernetzungssysteme auf Sulfenamid-Basis sind bedenklich, insbesondere wenn sie zur Bildung von Nitrosomorpholin neigen.

Seitens der Hersteller von Kautschukmischungen besteht das Bestreben, für Fahrzeugreifen möglichst auf solche Inhaltsstoffe auszuweichen, welche eine gute Umweltverträglichkeit aufweisen und auch sonst unbedenklich sind. Bei der Wahl alternativer Inhaltsstoffe muß jedoch beachtet werden, daß sich die technischen Eigenschaften des Reifens nicht verschlechtern, da der Reifen naturgemäß für den sicheren Betrieb eines PKWs (z. B. für das Bremssystem) eine wichtige und sicherheitsrelevante Rolle spielt. Weiters muß bei der Entwicklung neuer Kautschukmischungen auf eine Wiederverwertbarkeit der gebrauchten Reifen geachtet werden und zweckmäßigerweise sollte bei der Herstellung altes Reifenmaterial eingesetzt werden können. Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Kautschukmischung für Laufstreifen für Fahrzeugreifen für PKW zur Verfügung zu stellen, die die genannten Anforderungen erfüllt.

Diese Aufgabe wird bei einer Kautschukmischung der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß der Weichmacheranteil ausschließlich aus natürlichem pflanzlichen Öl besteht, wobei die Triglyceride zumindest zum Teil einen Ölsäureanteil > 50 % aufweisen.

Es hat sich gezeigt, daß herkömmliche Weichmacher auf Basis von aromatischen Kohlenwasserstoffen zur Gänze durch die als unbedenklich bekannten Triglyceride von Fettsäuren ersetzt werden können, ohne daß sich die technischen Eigenschaften des Fahrzeugreifens verschlechtern.

Des weiteren hat sich herausgestellt, daß der genannte Ölsäuregehalt einen maßgeblichen Einfluß auf eine deutliche Verringerung der Steifigkeiten (Shore Härte, dynamischer Speichermodul E') bei tiefen Temperaturen (unter 0 °C) bewirken, ohne daß etwa der Skidwiderstand auf trockenem oder nassem Untergrund (British Pendulum Skid Tester BPST) abgesenkt würde. Anhand von durchgeföhrten Reifenprüfungen hat sich eine Verbesserung aller Disziplinen herausgestellt. Vor allem sind die Wintereigenschaften, wie Traktionsvermögen auf Schnee sowie Eishaftung gemäß der Erfindung deutlich angestiegen. Weiters ist auch das Haftniveau auf nasser Fahrbahn mit einem erfindungsgemäß ausgebildeten Reifen deutlich höher als bei konventionellen Reifen, wobei gleichzeitig ein gutes Fahrverhalten bei abgesenktem Rollwiderstand beobachtet wurde.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die Triglyceride einen Linolsäureanteil mit einem Ölsäure/Linolsäure-Verhältnis $\geq 2 : 1$ aufweisen. Mit einem derartigen Fettsäurespektrum wurden beste Ergebnisse erzielt.

Besonders bevorzugt im letztgenannten Zusammenhang ist eine weitere Ausgestaltung der Erfindung, gemäß welcher die Triglyceride zumindest zum Teil von natürlichem Rapsöl stammen. Beste Ergebnisse wurden beispielsweise mit einem "Rapsöl roh, entwässert, Ölmühle Bruck/Leitha" erzielt, welches einen

Ölsäuregehalt > 53 % sowie ein Ölsäure/Linolsäureverhältnis von 2 : 1 bei Vorhandensein geringer Erucasäremengen aufweist. Rapsöl ist darüber hinaus toxikologisch unbedenklich, umweltverträglich und preisgünstig, sodaß für die erwähnte Verbesserung der Reifeneigenschaften keine diesbezüglichen Nachteile in Kauf genommen werden müssen.

5 Sehr gute Wintereigenschaften werden dann erzielt, wenn der Rapsölanteil - bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk in der Laufstreifenmischung - 2 bis 45 Gewichtsteile, wobei ein Rapsölanteil von 15 bis 30 Gewichtsteilen besonders bevorzugt ist, beträgt.

10 Die Kautschukmischung selbst, die das Rapsöl enthält, kann darüber hinaus mindestens ein Polymer der Gruppe: Naturkautschuk, Polyisoprenkautschuk, cis- oder vinyl-Polybutadien-Kautschuk, Styrolbutadien-Kautschuk (SBR), oder Gemische aus diesen enthalten, wobei auch Zusätze von Butyl-Kautschuk, Halobutyl-Kautschuk oder 3, 4 IR (3, 4 Isopren-Kautschuk) möglich sind. Weiters können ohne Einschränkungen auch die üblichen Mengen an Füllstoffen, Alterungsschutzmitteln, Vulkanisationschemikalien, Zink-Oxyd, Stearin-säure, Verarbeitungshilfsmitteln und dergleichen vorgesehen sein.

15 Durchaus akzeptable Eigenschaften werden auch mit einer erfundungsgemäßen Kautschukmischung unter Einsatz von Recyclingmaterial erzielt, wobei dann die Kautschukmischung für den Laufstreifen oberflächenaktiviertes Gummimehl von Abschälungen von Laufflächenmaterialien eines Lastkraftwagens (LKW) oder eines Erdbewegungsfahrzeuges (z. B. Bagger) stammt. Auf diese Weise ist es möglich, Teile von gebrauchten LKW-Reifen wiederzuverwerten. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, ein Gummimehl einzusetzen, dessen Oberflächenaktivierung durch Aufbringen einer Latex-Beschichtung enthaltend ein Vulkanisationssystem vorgenommen wird. In der Laufstreifenmischung ist das Gummimehl am besten in einer Menge zwischen 10 und 40 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk in der Laufstreifenmischung, enthalten.

20 Es ist auch möglich, der Kautschukmischung für den Laufstreifen Butylkautschuk-Regenerat und zwar insbesondere in einer Menge zwischen 5 und 25 Gewichtsteilen beizumischen.

25 Die erfundungsgemäße Kautschukmischung kann auf herkömmliche Weise zur Herstellung der Laufstreifen von Fahrzeugreifen für PKW verwendet werden.

30 In Tabelle 1 sind einige Beispiele für Kautschukmischungen angegeben, wobei die Mischungen 1 und 2 bekannt sind und zur Herstellung von Laufflächen für Sommer- bzw. Winterreifen verwendet werden. Die Mischungen 3 und 4 sind erfundungsgemäß und eignen sich ebenfalls für Sommer- bzw. Winterreifen. In Mischung 4 sind noch zusätzlich 15 Gewichtsteile Butylregenerat mit einem Polymeranteil von 10 phr und 30 Gewichtsteile oberflächenaktiviertes Gummimehl von wiederverwerteten LKM-Laufstreifen enthalten.

Tabelle 1

	Inhaltsstoff	Mischung 1	Mischung 2	Mischung 3	Mischung 4
35	Naturkatuschuk	0	70	0	70
40	Emulsions-SBR	100	0	0	0
45	Lösungs-SBR	0	0	100	0
50	BR	0	30	0	20
55	Butylregenerat	0	0	0	15
	Gummimehl (aktiviert)	0	0	0	30
	Mineralöl-hocharomat.	36	30	0	0
	Mineralöl-napthenisch	0	20	0	0
	Rapsöl	0	0	30	25
	Ruß	75	80	70	65
	Alterungsschutzmittel	2	2	2	2
	Lichtschutzwachs	1	1	1	1
	Stearinsäure	2	2	2	2
	ZnO	3	3	3	3
	MBS	1,5	1,5	0	0
	OTOS	0	1	0	0
	CBS	0	0	1,2	0
	TBBS	0	0	0	1
	S	2	2,5	2	2

BR: Polybutadien-Rubber

SBR: Styrol-Butadien-Rubber

MBS: Benzothiazyl-2-sulfenmorpholid

OTOS: N-Oxydiethylenthio-Carbamoyl-N'-oxydiethylsulfenamid

CBS: Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfenamid

TBBS: Benzothiazyl-2-tert.-butylsulfenamid

S: Schwefel

5

In Tabelle 2 sind die physikalischen Daten der in Tabelle 1 angegebenen Kautschukmischungen angegeben. Es ist ersichtlich, daß die erfundungsgemäßen Mischungen den bekannten hinsichtlich Härte, Festigkeit, Spannungswert und Rückprallelastizität gleichwertig sind.

10

Tabelle 2

15

20

25

	Mischung 1	Mischung 2	Mischung 3	Mischung 4
Festigkeit (MPa)	16	14	14	14
Spannungswert bei 50 % Dehnung (MPa)	1,2	1,0	1,1	1,1
Shore Härte Skt. (Raumtemperatur)	66	60	65	60
Shore Härte (70 °C)	58	56	56	55
Shore Härte (-10 °C)	78	68	75	66
Rückprallelastizität % (Raumtemperatur)	24	35	26	37
Rückpr. (70 °C)	37	44	39	46

30

PATENTANSPRÜCHE

35

1. Fahrzeugreifen, dessen Laufstreifen aus einer Kautschukmischung besteht, die einen Weichmacheranteil enthält, welcher Triglyceride von Fettsäuren, die von natürlichem pflanzlichen Öl stammen, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacheranteil ausschließlich aus natürlichem pflanzlichen Öl besteht, wobei die Triglyceride zumindest zum Teil einen Ölsäuregehalt > 50 % aufweisen.

40

2. Fahrzeugreifen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Triglyceride einen Linolsäureanteil mit einem Ölsäure-Linolsäure-Verhältnis $\geq 2 : 1$ aufweisen.

3. Fahrzeugreifen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Triglyceride zumindest zum Teil von natürlichem Rapsöl stammen.

45

4. Fahrzeugreifen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Rapsölanteil - bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk in der Laufstreifenmischung - 2 bis 45, insbesondere 15 bis 30, Gewichtsteile beträgt.

50

5. Fahrzeugreifen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschukmischung für den Laufstreifen oberflächenaktiviertes Gummimehl enthält, dessen Oberfläche insbesondere durch Aufbringen einer Vulkanisationssystem enthaltenden Latex-Beschichtung aktiviert ist, wobei das Gummimehl vorzugsweise von Abschälungen von Laufflächenmaterialien eines Lastkraftwagens oder Erdbewegungsfahrzeuges stammt.

55

6. Fahrzeugreifen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gummimehl in der Kautschukmischung in einer Menge zwischen 10 und 40 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk, enthalten ist.

60

7. Fahrzeugreifen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschukmischung für den Laufstreifen Butylkautschuk-Regenerat, insbesondere in einer Menge zwischen 5 und 25 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk, enthält.