



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 396 909 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1441/91

(51) Int.Cl.⁵ : **B60C 1/00**
B60C 11/00

(22) Anmeldetag: 18. 7.1991

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1993

(45) Ausgabetag: 27.12.1993

(56) Entgegenhaltungen:

DATABASE WPIL, DERWENT (C) NR. 88-088469 & JAPANISCHER
ABSTRACT NR. 63-39935 (SEITE 80 C 512)
JAPANISCHER ABSTRACT NR. 1-221441 (SEITE 117 C 660)

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

HAUSMANN BERNADETTE DR.
PUCHBERG, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) FAHRZEUGLUFTREIFEN, DESSEN LAUFSTREIFEN AUS EINER KAUSCHUKMISCHUNG BESTEHT UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER KAUSCHUKMISCHUNG FÜR EINEN LAUFSTREIFEN

(57) Der Laufstreifen für einen Fahrzeugluftreifen besteht aus einer Kautschukmischung, welche einen Weichmacheranteil enthält, der aus herkömmlichen Weichmachern, wie Erdölweichmachern, Paraffinöl, Naphtenöl, aromatischem Öl, oder einem Gemisch von zwei oder mehreren dieser Substanzen, und aus Triglyceriden von Fettsäuren besteht. Der Triglyceridanteil stammt zumindest zum Teil von natürlichen pflanzlichen Ölen, insbesondere von Rapsöl, wobei die von einem natürlichen pflanzlichen Öl stammenden Triglyceride einen Ölsäureanteil > 50 % aufweisen.

AT 396 909 B

Die Erfindung betrifft einen Fahrzeugluftreifen, dessen Laufstreifen aus einer Kautschukmischung besteht, welche einen Weichmacheranteil enthält, der aus herkömmlichen Weichmachern, wie Erdölweichmachern, Paraffinöl, Naphtenöl, aromatischem Öl, oder einem Gemisch von zwei oder mehreren dieser Substanzen, und aus Triglyceriden von Fettsäuren besteht.

5 Ein derartiger Fahrzeugluftreifen ist aus Patent Abstract of Japan, Vol. 12, Nr. 252 (C-512) (3099), Nr. 63-39935 bekannt. Die dem Laufstreifen beigemengten Triglyceride werden synthetisch hergestellt und haben kurzkettige Acylgruppen.

10 Aus Patent Abstract of Japan, Vol. 13, Nr. 536 (C-660) (3884), Nr. 1-221441 ist es ferner bekannt, der Kautschukmischung für den Laufstreifen von Reifen Holzöl (Tung-Öl) beizumengen. 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.

15 Ein vorrangiges Bemühen im Reifenbau ist es, die Laufeigenschaften möglichst unabhängig von Umgebungs- und Witterungseinflüssen zu verbessern bzw. die in diesem Zusammenhang wesentlichen Kriterien wie Greifkraft, Rutschbeständigkeit, Rollwiderstand u. dgl. durch entsprechende Weiterentwicklungen des Reifenprofils und vor allem auch der Laufflächenmischung positiv zu beeinflussen.

20 Polymere mit niedrigem Glasübergangspunkt, wie Naturkautschuk (NR) und cis-Polybutadien-Kautschuk (BR), geben bekanntlich gute Traktion auf Schnee und Eis. (W. Gnorich und K. A. Grosch, I. Inst. Rubber Ind. 6, 192 (1972)) wobei jedoch bei solchen Verschnitten die Naßhaftung unbefriedigend ist.

25 Um, ausgehend von diesen konventionellen Laufstreifenmischungen, die Balance zwischen Eis-, Schnee-, Trocken- und Nässeigenschaften zu verbessern, wurden die Materialien der Lauffläche weiterentwickelt und zwar einerseits durch Polymere und Polymerverschnitte, die eine höhere Dämpfung aufweisen und damit die Naßhaftung positiv beeinflussen, andererseits durch Weichmacher, die die Verhärtung des Gummis bei tiefen Temperaturen verringern. Da Winter- und Nässeigenschaften üblicherweise gegenläufig sind, verschlechtern Polymere, die die Naßhaftung verbessern, zumeist jedoch gleichzeitig Schnee- und Eishaftung. Die Zugabe von Kälteweichmachern (A. Ahagon et al., ASC Rubber Div, 131st Meeting May 1987) wie naphtenische oder paraffinische Mineralölweichmacher oder Esterplastifiziermittel verbessern zwar die Wintereigenschaften, verschlechtern jedoch gleichzeitig die Naßhaftung.

30 Durch gleichzeitige Beimengung von Butylkautschuk und Esterplastifiziermittel soll nach einem anderen bekannten Vorschlag (siehe z. B. DE-PS 3 417 166) die Greifkraft auf Schnee und Eis verbessert werden, ohne die Greifkraft auf nasser Fahrbahn herabzusetzen. Nachteile dabei sind eine Verschlechterung der Eigenschaften auf trockener Fahrbahn sowie eine durch die Unverträglichkeit der genannten Kautschuke mit Butyl hervorgerufene erhöhte Rißanfälligkeit und ein hoher Preis der angeführten Materialien (Butylkautschuk und genannte Ester); ebenso gestaltet sich das Mischverfahren durch die genannte Unverträglichkeit schwierig, da Inhomogenitäten unvermeidlich sind.

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Reifen der eingangs genannten Art so auszubilden, daß die genannten Nachteile der bekannten Anordnungen bzw. Mischungen vermieden werden und daß insbesondere sowohl auf Eis und Schnee als auch auf trockener und nasser Fahrbahn bessere Haftung erzielt werden, ohne andere Eigenschaften, wie Verschleiß und Rollwiderstand, negativ zu beeinflussen. Zusätzlich sollte für eine geeignete Laufstreifenmischung auch ein einfaches und brauchbares Verfahren zur Herstellung angegeben werden.

40 Bei einem Fahrzeugluftreifen der eingangs genannten Art wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß der Triglyceridanteil zumindest zum Teil von einem natürlichen pflanzlichen Öl, insbesondere von Rapsöl, stammt, wobei die von einem natürlichen pflanzlichen Öl stammenden Triglyceride einen Ölsäureanteil > 50 % aufweisen.

Vorab sei als besonderer Vorteil erwähnt, daß die hier zum Einsatz gelangenden natürlichen pflanzlichen Öle toxikologisch unbedenklich, umweltverträglich und auch preisgünstig sind.

45 Verglichen mit Kautschukmischungen, die ausschließlich andere Kälteplastifiziermittel, wie synthetische Esterweichmacher, Mineralölderivate u. dgl. enthalten, hat sich weiters herausgestellt, daß der genannte Ölsäureanteil einen maßgeblichen Einfluß auf die erzielte Verbesserung der Laufstreifeneigenschaften haben dürfte, wobei der Triglyceridanteil auch schon in geringen Dosierungen eine deutliche Verringerung der Steifigkeiten (Shore Härte, dynamischer Speichermodul E') bei tiefen Temperaturen (unter 0° C) bewirken, ohne daß etwa der Skidwiderstand (British Pendulum Skid Tester BPST) abgesenkt würde. Anhand von durchgeführten 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.

60 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die von einem natürlichen pflanzlichen Öl stammenden Triglyceride einen Linolsäureanteil mit einem Ölsäure/Linolsäure-Verhältnis $\geq 2 : 1$ aufweisen. Beste Ergebnisse wurden beispielsweise mit einem Rapsöl erzielt, welches einen

Ölsäuregehalt > 53 % sowie ein Ölsäure/Linolsäureverhältnis von 2 : 1 bei Vorhandensein geringer Erucasäuremengen aufweist.

Der Rapsölanteil beträgt nach einer bevorzugten weiteren Ausbildung der Erfindung - bezogen auf 100 Kautschukteile der Laufstreifenmischung - 2 bis 35 Gewichtsteile, wobei ein Rapsölanteil von 4 bis 8 Gewichtsteilen besonders bevorzugt ist. Bereits derart geringe Mengen, die die sonstigen Eigenschaften der Laufstreifenmischung praktisch überhaupt nicht tangieren, zeigen große Wirksamkeit im Sinne der angesprochenen Verbesserungen der Reifeneigenschaften.

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, Zinkoxyd, Stearinsäure, Verarbeitungshilfsmittel u. dgl. vorgesehen sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Kautschukmischung für einen Laufstreifen eines Fahrzeugreifens ist dadurch gekennzeichnet, daß der von einem natürlichen pflanzlichen Öl, insbesondere von Rapsöl, stammende Triglyceridanteil über einen ölverstreckten Kautschuk, der gegebenenfalls auch zusätzlich Ruß und/oder weitere Weichmacher enthält, zugegeben wird. Für einen Emulsions-SBR ist dieses Verfahren erfindungsgemäß so weitergebildet, daß dem SBR-Latex noch vor der Koagulation das natürliche pflanzliche Öl, gegebenenfalls gemeinsam mit Ruß und/oder weiteren Weichmachern, beigemischt wird.

In Tabelle 1 sind einige Beispiele angeführt, die zeigen, daß der beschriebene Effekt einer Absenkung der Tieftemperatursteifigkeiten unabhängig vom verwendeten Polymer bzw. Mischungssystem deutlich auftritt. Aus den auf Rapsöl der beschriebenen Art beschränkten Beispielen ist auch ersichtlich, daß schon geringe Mengen von Rapsöl große Wirksamkeit zeigen. So etwa weist Beispiel Nr. 2 mit 5 Gewichtsteilen Rapsöl einen Abfall von E' bei -40 °C von ca. 40 % gegenüber der rapsölfreien Mischung auf.

Die durchgeführten Reifenprüfungen (siehe Tab. 2) haben durch die beschriebenen Maßnahmen des Teilersatzes von Weichmachern durch Rapsöl eine Verbesserung aller Disziplinen gezeigt. Vor allem ist eine deutliche Verbesserung der Wintereigenschaften, wie Traktionsvermögen auf Schnee sowie Eishaftung durch Rapsöleinsatz deutlich angestiegen, das Haftniveau auf nasser Fahrbahn ist ebenfalls mit der rapsöhlältigen Mischung höher bei gleichzeitig gutem Fahrverhalten und abgesenktem Rollwiderstand.

Erklärung zu Tabelle 2: (Beispiele 1 und 2 wie in Tabelle 1)

Reifenprüfungen:

Teststreifen wurden in der Dimension 195/65 R 15 mit Laufstreifen entsprechend den beschriebenen Mischungszusammensetzungen mit und ohne Rapsöl in den folgenden Disziplinen getestet, wobei alle Angaben als Indexwerte angegeben sind, das heißt, je höher der Indexwert umso besser ist die jeweilige Eigenschaft.

Traktion auf Schnee:

Dabei wurde auf einer Schneefahrbahn die Längsbeschleunigung eines Testfahrzeuges gegen den Schlupf zwischen angetriebener und rollender Achse aufgetragen. Die mittlere Höhe der Beschleunigungs/Schlupf-Kurve gibt das Traktionsvermögen des Reifens auf Schnee wieder.

Bremsen auf Eis:

Es wurden Blockierbremswegmessungen aus 20 km/h bis zum vollkommenen Stillstand des Fahrzeuges auf glatter Kunsteisoberfläche in einer Halle (Eistemperatur -5 °C/ Umgebungstemperatur +5 °C) durchgeführt.

Bremsen auf nasser Fahrbahn:

Für Blockierbremswegmessungen auf rauher, nasser Asphaltoberfläche wurde bei 60 km/h Ausgangsgeschwindigkeit bis zum Stillstand des Fahrzeuges gebremst.

Kreisfahrt auf nasser Oberfläche:

Dabei wurde auf rauher Asphaltbahn die Rundenzeit bei maximaler Geschwindigkeit über 10 Umläufe gemittelt. Der Kreisradius betrug 50 m.

Rollwiderstandsmessungen wurden auf einer Stahltrommel durchgeführt, wobei in einem Geschwindigkeitsbereich von 60 bis 150 km/h die notwendige Antriebsleistung zwischen voll belastetem und nur leicht berührendem Reifen gemessen wurde.

Fahrverhalten auf trockener Fahrbahn:

Der Test wurde auf einer Hochgeschwindigkeitsstrecke von mehreren km Länge durchgeführt, und dabei das

AT 396 909 B

Fahrverhalten subjektiv beurteilt und als Indexzahl ausgegeben.

Shore A Härte:

5 Der Test wurde gemäß DIN Norm 53505 jedoch im Kälteschrank bei Proben- und Lufttemperaturen von -10 °C durchgeführt.

E':

10 Der dynamische Speichermodul wurde an einem "Eplexor" der Firma Gaddum gemessen (Frequenz 10 Hz, kraftkonstant, statische Spannung 0,64 MPa, dynamische Spannung +/-0,38 MPa) zylindrische Prüfkörper mit 10 mm Durchmesser, 10 mm Höhe.

BPST:

Skid Messungen wurden auf einem British Portable Skid Tester durchgeführt.

15

Tabelle 1:

Beispiele:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NR	60	60	70	70	70	70	40	40		
BR					30	30	20	20	30	30
SBR	40	40	30	30			40	40	70	70
Aktivruß	70	70	70	70	75	75	72	72	80	80
Weichmacher										
Mineralöl arom.	40	35	20	20	45	37	33	28	50	45
Min. Öl. naphth.			15							
Rapsöl		5		15		8		5		5
Stearinsäure	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Sulfenamid										
-beschleuniger	2	2	1,5	1,5	2,5	2,5	1,2	1,2	1,8	1,8
Schwefel	3	3	1,8	1,8	1,8	1,8	2	2	2,4	2,4
SH-10 °C (Skt)	76	72	64	61	65	62	77	75	74	70,7
E'-10 °C	35,7	20,9	10,2	8,5	11,6	9,5	39,5	29,8	32,9	21,2
E'-20 °C	74,9	39,5	14,6	11,6	21,1	16	70,1	54,4	56,7	34,2
E'-40 °C	405,1	236	52	36,3	120,7	79,2	165,1	142,7	139,8	83,7
BPST	49	50,1	45,5	46	49	49,5	50,2	50,5	47,2	47

45

Tabelle 2:

Beispiele:	1	2
Reifeprüfung (195/65 R15)		
Traktion auf Schnee	100	113
Bremskraft auf Eis	100	109
Bremskraft auf Nässe	100	105
Ausbrechen auf Nässe	100	104
Fahrverhalten auf trockener Straße	100	102
Rollwiderstand	100	103

5

PATENTANSPRÜCHE

- 10 1. Fahrzeugluftreifen, dessen Laufstreifen aus einer Kautschukmischung besteht, welche einen Weichmacheranteil enthält, der aus herkömmlichen Weichmachern, wie Erdölweichmachern, Paraffinöl, Naphtenöl, aromatischem Öl, oder einem Gemisch von zwei oder mehreren dieser Substanzen, und aus Triglyceriden von Fettsäuren besteht, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Triglyceridanteil zumindest zum Teil von einem natürlichen pflanzlichen Öl, insbesondere von Rapsöl, stammt, wobei die von einem natürlichen pflanzlichen Öl stammenden Triglyceride einen Ölsäureanteil > 50 % aufweisen.
- 15 2. Reifen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die von einem natürlichen pflanzlichen Öl stammenden Triglyceride einen Linolsäureanteil mit einem Ölsäure/Linolsäure-Verhältnis $\geq 2 : 1$ aufweisen.
- 20 3. Reifen nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Rapsölanteil - bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk in der Laufstreifenmischung - 2 bis 35 Gewichtsteile, vorzugsweise 4 bis 8 Gewichtsteile, beträgt.
- 25 4. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmischung für einen Laufstreifen eines Fahrzeugluftreifens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der von einem natürlichen pflanzlichen Öl, insbesondere von Rapsöl, stammende Triglyceridanteil mit einem Ölsäuregehalt > 50 % über einen ölverstretchten Kautschuk, der gegebenenfalls auch zusätzlich Ruß und/oder weitere Weichmacher enthält, zugegeben wird.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß für einen Emulsions-SBR dem SBR-Latex noch vor der Koagulation das natürliche pflanzliche Öl, gegebenenfalls gemeinsam mit Ruß und/oder weiteren Weichmachern, beigemischt wird.