



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 29 831 T2 2005.07.07**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 831 124 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 29 831.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP97/01051**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 914 552.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/038047**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.03.1997**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **16.10.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.03.1998**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **14.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.07.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08L 21/02**

**C08L 9/08, C08L 15/00, C08K 3/04,  
B60C 1/00, C08J 3/22, C08L 21/00,  
C08L 19/00**

(30) Unionspriorität:

<b>8422596</b>	<b>05.04.1996</b>	<b>JP</b>
<b>32954696</b>	<b>10.12.1996</b>	<b>JP</b>
<b>33697</b>	<b>06.01.1997</b>	<b>JP</b>
<b>6345297</b>	<b>17.03.1997</b>	<b>JP</b>

(73) Patentinhaber:

**The Yokohama Rubber Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:

**HOFFMANN & EITLÉ, 81925 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, IT**

(72) Erfinder:

**YATSUYANAGI, Fumito, 2-1, Kanagawa 254, JP;  
KAIDO, Hiroyuki, 2-1, Kanagawa 254, JP;  
KAWAZURA, Tetsuji, 2-1, Kanagawa 254, JP**

(54) Bezeichnung: **MIT RUSS GEFÜLLTE KAUSCHUKZUSAMMENSETZUNGEN**

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**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Kautschukzusammensetzung, die Ruß enthält, speziell eine rußhaltige Kautschukzusammensetzung, die sich für die Lauffläche eines pneumatischen Reifens eignet.

## Technischer Hintergrund

**[0002]** Verschiedene Vorschläge wurden gemacht, um das Gleichgewicht des  $\tan \delta$  eines Laufflächenkautschuks zu verbessern, um den Treibstoffverbrauch von Automobilen zu verringern. Genauer gesagt wurden Kombinationen von Bestandteilen, getrenntes Mischen und der Einsatz eines terminal modifizierten Kautschuks vorgeschlagen.

**[0003]** Beispielsweise beschreibt die japanische nicht geprüfte Patentveröffentlichung (Kokai) mit der Nummer 59-159839 eine Kautschukzusammensetzung, die man durch das Naßmischen von SBR und BR mit unterschiedlichen Styrolgehalten erhält, während die japanische nicht geprüfte Patentveröffentlichung (Kokai) mit der Nummer 2-129241 ein Verfahren zur Herstellung einer Kautschukzusammensetzung beschreibt, die das Mischen eines terminal modifizierten/gekuppelten Kautschuks in einer Lösung mit Ruß und dann das Mischen in einem Kautschuk auf Dienbasis umfasst. Andererseits offenbart die japanische nicht geprüfte Patentveröffentlichung (Kokai) mit der Nummer 58-152031 eine Masterbatch, die SBR und BR umfasst, während die japanische nicht geprüfte Patentveröffentlichung (Kokai) mit der Nummer 57-00430 das getrennte Mischen eines hochmolekulargewichtigen Kautschuks und eines niedermolekulargewichtigen Kautschuks zur Herstellung einer Kautschukzusammensetzung vorschlägt.

**[0004]** Ferner beschreibt die japanische geprüfte Patentveröffentlichung (Kokoku) mit der Nummer 5-1298 eine Kautschukzusammensetzung, die die Rückfederung bei Schlageinwirkung und Zugfestigkeit eines Vulkanisats verbessert, welches ein Polymer auf konjugierter Dienbasis umfasst, das eine aromatische tertiäre Aminogruppe in einem terminalen Abschnitt des Polymers auf konjugierter Dienbasis aufweist. Andererseits beschreibt die japanische nicht geprüfte Patentveröffentlichung (Kokai) mit der Nummer 55-10434, dass sich der Treibstoffverbrauch und die Sicherheit von Automobilen verbessert, wenn man eine Kautschukzusammensetzung für eine Reifenlauffläche herstellt, indem man Ruß einem Ausgangskautschuk beimischt, der einen amorphen 1,2-Polybutadienkautschuk und natürlichen Kautschuk und/oder Polyisoprenkautschuk umfasst (und ferner gegebenenfalls einen Kautschuk auf der Basis eines teilweise konjugierten Diens enthält), zunächst mindestens 25 Gew.-% der Ausgangskautschukkomponente, die 1,2-Polybutadien enthält, und Ruß in einem spezifischen Verhältnis mischt, und dann den restlichen Ausgangskautschuk zugibt und mischt. Ferner schlägt die nicht geprüfte Patentveröffentlichung (Kokai) mit der Nummer 2-129241 das Mischen eines terminal modifizierten Polymers auf Basis eines konjugierten Diens mit Ruß in einem organischen Lösungsmittel vor, um die Zugfestigkeit und die Abriebbeständigkeit des Vulkanisats zu verbessern.

**[0005]** Ferner offenbart die japanische nicht geprüfte Patentveröffentlichung (Kokai) mit der Nummer 8-269243 das Mischen eines SBR mit einem hohen Glasübergangspunkt und einer SBR-Masterbatch mit niederem Glasübergangspunkt, welche Ruß enthält.

**[0006]** Das zuvor beschriebene getrennte Mischen der Bestandteile, der Gebrauch eines terminal modifizierten Kautschuks und andere Techniken führen jedoch zu Problemen, beispielsweise dem geringen Effekt in Systemen, die große Mengen an Öl und Ruß enthalten, so dass weitere Verbesserungen angestrebt wurden. Ferner erhöht sich beim getrennten Mischen die Konzentration des Rußes zum Zeitpunkt des anfänglichen Mischens und es kommt zu einer verschlechterten Verarbeitbarkeit, beispielsweise einem Anvulkanisieren zum Zeitpunkt des Mischens. Die Rußmenge, die man getrennt beimischen kann, ist ebenfalls beschränkt. Ferner erhält man beim Gebrauch von allgemein eingesetzten Masterbatches die gewünschten Effekte nicht, so dass es wesentlich wird, die Masterbatches zu modifizieren.

**[0007]** EP-0 051 450 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, die Ruß und zwei oder mehr härtbare Polymere umfasst, und hergestellt wird durch (i) das Bilden einer Mischung aus mindestens 60% Ruß mit 33 bis 60% von einem oder mehreren härtbaren Polymeren und (ii) die Zugabe des Rests der härtbaren Polymere und des Rußes. Die gemäß dem zitierten Verfahren hergestellten Vulkanisate zeigen eine geringere Wärmeanreicherung (heat build-up), einen geringeren Energieverlust und in Verbindung damit einen verringerten Rollwiderstand, eine geringere Bruchdehnung, eine geringere Härte, einen verbesserten Schleuderwiderstand, ein stärkeres Rückprallen und eine bessere Beständigkeit gegen Biegerisswachstum.

**[0008]** DE-A-40 34 064 offenbart ein Mischverfahren für einen Laufflächenkautschuk, der natürlichen Kautschuk (NR) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) umfasst, worin der Ruß mit dem SBR in der Form eines Latex gemischt wird und nach dem Koagulieren die resultierende Kautschukzusammensetzung mit dem natürlichen Kautschuk gemischt wird.

#### Offenbarung der Erfindung

**[0009]** Dementsprechend ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Kautschukzusammensetzung bereitzustellen, die man geeigneterweise als Reifenlauffläche verwenden kann und sich durch ihr  $\tan \delta$ -Gleichgewicht des vulkanisierten Kautschuks auszeichnet, während die Abriebbeständigkeit aufrechterhalten bleibt. Erfindungsgemäß wird eine Kautschukzusammensetzung bereitgestellt, die umfaßt:

(i) eine rußhaltige Kautschukzusammensetzung, welche durch Koagulieren, Entwässern und Trocknen einer Kautschuklatexmischung erhältlich ist, die 50 bis 90 Gew.Teile, bezüglich der festen Bestandteile, eines Latex von mindestens einem Ausgangskautschuk A mit einer mittleren Glasübergangstemperatur  $T_{gA}$  von  $-120^{\circ}\text{C}$  bis  $-15^{\circ}\text{C}$ , 40 bis 100 Gew.Teile Ruß und gegebenenfalls 0 bis 70 Gew.Teile eines Weichmachers enthält, und

(ii) (a) einen Ausgangskautschuk B, der aus der Gruppe bestehend aus Polybutadien, Styrol-Butadien-Copolymer und Styrol-Isopren-Butadien-Copolymer ausgewählt wird und eine mittlere Glasübergangstemperatur  $T_{gB}$  des Ausgangskautschuks B aufweist, welche die Beziehung  $T_{gA} + 10(^{\circ}\text{C}) \leq T_{gB}$  erfüllt, in einer solchen Menge, daß die Gesamtmenge des Ausgangskautschuks A und des Ausgangskautschuks B in der Kautschukzusammensetzung 100 Gew.Teile beträgt, und gegebenenfalls (b) einen Weichmacher in solch einer Menge, daß die Gesamtmenge des Weichmachers in der Kautschukzusammensetzung 0 bis 80 Gew.Teile beträgt, wobei die Komponente (i) mit der Komponente (ii) in einem Innenmischer gemischt wird und das Verhältnis  $F_A/F_B$  1,2 bis 3,0 beträgt, wobei:

$F_A$  das Gewichtsverhältnis des Rußes zum Ausgangskautschuk A in der Komponente (i) ist und

$F_B$  das Gewichtsverhältnis des Rußes zur Gesamtmenge des Ausgangskautschuks A und des Ausgangskautschuks B in der Kautschukzusammensetzung ist.

#### Bester Ausführungsmodus für die Erfindung

**[0010]** Der Aufbau, die Funktion und die Wirkungen der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden im folgenden im Detail beschrieben.

**[0011]** Die vorliegenden Erfinder haben herausgefunden, dass der  $\tan \delta$  einer Kautschukzusammensetzung praktisch keine Beziehung zu der Kautschuk-Absorptionsphase in der Nähe des Rußes oder einem anderen Füllstoff aufweist und nur auf die Matrixphase zurückgeführt werden kann, und das  $\tan \delta$ -Gleichgewicht erfolgreich verbessert, indem sie die Rußoberfläche und Matrixphase so weit wie möglich getrennt haben.

**[0012]** Ferner haben die vorliegenden Erfinder herausgefunden, dass der Temperaturgradient des  $\tan \delta$  bei  $60^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  sich verbesserte, wenn man Ruß gleichmäßig in einem Ausgangskautschuk mit hohem Tg und geringem Tg verteilte, um diesen im Ausgangskautschuk mit geringem Tg zu konzentrieren, und dass es möglich war, dies für eine Verbesserung des  $\tan \delta$ -Gleichgewichts zu nutzen.

**[0013]** Daher läßt man in der vorliegenden Erfindung, unter dem Gesichtspunkt der Wechselwirkung zwischen Ruß und Kautschuk, die Kautschukmatrixphase fern von dem Ruß in der Verbindung nicht vom Ruß zurückhalten, um den  $\tan \delta$  zu kontrollieren. Speziell durch das Mischen einer zuvor bestimmten Masterbatch, die einen Latex eines Ausgangskautschuks einer Gruppe A mit einer mittleren Glasübergangstemperatur  $T_{gA}$  von  $-120^{\circ}\text{C}$  bis  $-15^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $-120^{\circ}\text{C}$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$ , und Ruß umfasst, und eines Ausgangskautschuks der Gruppe B mit einer mittleren Glasübergangstemperatur  $T_{gB}$  von mindestens  $T_{gA} + 10^{\circ}\text{C}$ , gegebenenfalls eines Weichmachers, und anderer Kautschukadditive in einem inneren Mischer ("internal mixer"), ist es möglich, die gewünschte Kautschukzusammensetzung zu erhalten.

**[0014]** Als Ruß kann man in der vorliegenden Erfindung im Falle einer Reifenlauffläche einen mit einer Stickstoff-spezifischen Oberfläche ( $N_2SA$ ) (gemessen auf der Basis von ASTM D 3037) von vorzugsweise 50 bis  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , stärker bevorzugt 80 bis  $160 \text{ m}^2/\text{g}$  und einer DBP-Ölabsorption (gemessen auf der Basis von JIS K 6221) von vorzugsweise 60 bis  $140 \text{ ml}/100 \text{ g}$ , stärker bevorzugt 100 bis  $130 \text{ ml}/100 \text{ g}$  verwenden. Es sei angemerkt, dass der verwendete Ruß einer ist, der einer organischen oder anorganischen Oberflächenbehandlung unterzogen wurde oder auf dessen Oberfläche eine geringe Menge an Siliziumdioxid oder einem anderen metallischen Oxid abgeschieden wurde, um die Bindung zum Kautschuk zu erhöhen.

**[0015]** Die Menge des Rußes, der der erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung beigemischt wird, d. h. der rußhaltigen Kautschukzusammensetzung, beträgt 40 bis 100 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des endgültigen Kautschukpolymers, vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-Teile. Falls die beigemischte Rußmenge zu gering ist, vermindert sich der Verstärkungseffekt und werden die gewünschten physikalischen Eigenschaften nicht erhalten, während bei zu großen Mengen die Herstellung der Ruß-Masterbatches schwierig wird.

**[0016]** Die erfindungsgemäße Ruß-Masterbatch, d. h. die rußhaltige Kautschukzusammensetzung, ist nicht speziell begrenzt, solange die Glasübergangstemperatur  $T_g$  erfüllt ist, wobei jedoch ein Polymer auf Basis eines konjugierten Diens besonders bevorzugt ist. Als ein solches Polymer auf Basis eines konjugierten Diens kann man Butadien, Isopren, Pentadien, Chloropren, und andere konjugierte Diene alleine oder in Polymeren oder Copolymeren von zwei oder mehreren, Copolymere von mindestens einem konjugierten Dien und mindestens einem damit copolymerisierbaren Monomer, beispielsweise eine aromatische Vinylverbindung, wie Styrol, Vinyltoluol und  $\alpha$ -Methylstyrol, eine ungesättigte Nitrilverbindung, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und wasserfreie Maleinsäure, ungesättigte Carbonsäureester, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, und Methoxyethylacrylat, etc. erwähnen. Ein besonders bevorzugtes Polymer ist ein Blockcopolymer mit einem Polymerblock, der hauptsächlich ein konjugiertes Dien umfasst und einen Polymerblock, der hauptsächlich eine aromatische Vinylverbindung umfasst. Die Grenze zwischen den Blöcken in dem Blockcopolymer kann klar oder unklar sein. Ferner betragen die Verhältnisse der Blöcke 0 bis 100 Gew.-% des konjugierten Diens und 0 bis 100 Gew.-% des aromatischen Vinyldiens, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-% des konjugierten Diens und 20 bis 80 Gew.-% des aromatischen Vinyldiens.

**[0017]** Die Mengen der beigemischten Kautschukpolymere variieren je nach der Art des zuzugebenden Ausgangskautschuks, den Gehalten im Polymer, dem Molekulargewicht des Polymers, etc., betragen jedoch 50 bis 90 Gew.-Teile, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teilen des Kautschuk-Copolymers. Wenn die Menge des Kautschukpolymers zu gering ist, ist es schwierig, die Ruß-Masterbatch herzustellen, während bei zu großen Mengen die gewünschten Effekte nicht erhalten werden können.

**[0018]** Das Verfahren zum Beimengen des rußhaltigen Latex, der den Ausgangskautschuk A enthält, ist nicht speziell begrenzt, wobei es im allgemeinen jedoch ausreicht, den Kautschuklatex, in dem Ruß und der Weichmacher gleichmäßig dispergiert wurden, zu mischen und zu rühren, wobei sich dann ein übliches Verfahren zum Koagulieren, Entwässern und Trocknen desselben anschließt. Der hier verwendete Weichmacher kann ein aromatisches Prozessöl, ein Öl auf Paraffinbasis oder ein anderes Öl sein, das man im allgemeinen für Kautschukzusammensetzungen verwendet, und wird in einer Menge von nicht mehr als 70 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0 bis 55 Gew.-Teilen beigemischt.

**[0019]** Andererseits gibt es auch hinsichtlich des Ausgangskautschuks B keine speziellen Probleme, solange die zuvor erwähnte Glasübergangstemperatur erfüllt ist, wobei man jedoch vorzugsweise einen emulsionspolymerisierten oder lösungspolymerisierten Ausgangskautschuk auf Dienbasis (Polybutadien, Styrol-Butadien-Copolymer oder Styrol-Isopren-Butadien-Copolymer), etc. erwähnen kann.

**[0020]** Die beigemischten Mengen dieses Ausgangskautschuks B sind Mengen, die 100 Gew.-Teile des Kautschuks im Ganzen ergeben, d. h. 50 bis 10 Gew.-Teile. Falls erforderlich, kann dieser mit der zuvor beschriebenen rußhaltigen Kautschukzusammensetzung, zusammen mit einem zusätzlichen Weichmacher oder anderen allgemein verwendeten Kautschukadditiven in einem Banbury-Mischer oder einem anderen hermetischen Mischer gemischt werden, wobei man die gewünschte Kautschukzusammensetzung erhält.

**[0021]** Erfindungsgemäß beträgt das mittlere gewichtsgemittelte Molekulargewicht  $M_w(A)$  des Ausgangskautschuks A 100.000 bis 1.200.000, das mittlere gewichtsgemittelte Molekulargewicht  $M_w(B)$  des Ausgangskautschuks B ist mindestens 200.000 und darüber hinaus besteht die Beziehung  $0,1 \leq M_w(A)/M_w(B) \leq 6,0$ .

**[0022]** Erfindungsgemäß beträgt das Verhältnis  $F_A/F_B$  der Konzentration  $F_A$  des Rußes in dem Copolymer in der Kautschuklatexmischung zu der Konzentration  $F_B$  des Rußes im Copolymer nach dem Kneten im hermetischen Mischer 1,2 bis 3,0.

**[0023]** Erfindungsgemäß beträgt der  $\tan \delta$  ( $0^\circ\text{C}$ ) der für eine Lauffläche(nkrone) verwendeten Kautschukzusammensetzung mindestens 0,4 und der  $\tan \delta$  ( $60^\circ\text{C}$ ) ist mindestens 0,1.

## Industrielle Anwendbarkeit

**[0024]** Wie zuvor erläutert, ist es erfindungsgemäß möglich, das Anvulkanisieren beim Mischen und ferner das  $\tan \delta$ -Gleichgewicht durch Verwendung einer Masterbatch zu verbessern. Es ist möglich, eine Verbesserung zu erhalten, die gleich ist wie beim getrennten Mischen, oder besser als dieses, unabhängig von der Konzentration des Rußes, ohne dass man das Anvulkanisieren beim Mischen infolge des Konzentrationsanstiegs des Rußes in einem herkömmlichen getrennten Mischen berücksichtigen muss, und es ist möglich, die Erfindung für jegliche Formulierung einzusetzen.

## Beispiele

**[0025]** Die vorliegende Erfindung wird nun anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele I-1 bis I-8, Standardbeispiele I-1 bis I-8 und Vergleichsbeispiele I-1 bis I-8

**[0026]** Die in den Tabellen I-1 bis I-4 gezeigten Kautschukzusammensetzungen wurden hergestellt und hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften bewertet.

**[0027]** Die für die Formulierungen der Standardbeispiele, Beispiele und Vergleichsbeispiele eingesetzten Bestandteile waren die folgenden:

## Masterbatches I-1 bis I-3

**[0028]**

Ausgangskautschuklatex ein Styrol-Butadien-Copolymer-Kautschuklatex mit einem Styrolgehalt von 25%, einem Vinylgehalt von 16%, einer Glasübergangstemperatur von  $-51^{\circ}\text{C}$  und einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 620.000.

Ruß Ruß der ISAF-Qualität mit einem  $\text{N}_2\text{SA}$ -Wert ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) von 112 und einer DBP-ÖlabSORPTION ( $\text{ml}/100 \text{ g}$ ) von 112.

Weichmacher aromatisches Prozessöl

	<b>Ausgangs- kautschuk- latex (Gew.-Teile)</b>	<b>Ruß (Gew.-Teile)</b>	<b>Weichmacher (Gew.-Teile)</b>
Masterbatch I-1	50	75	50
Masterbatch I-2	50	60	35
Masterbatch I-3	50	50	25

## Masterbatches I-4 bis I-5

**[0029]**

Ausgangskautschuklatex ein Styrol-Butadien-Copolymer-Kautschuklatex mit einem Styrolgehalt von 25%, einem Vinylgehalt von 16%, einer Glasübergangstemperatur von  $-51^{\circ}\text{C}$  und einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 620.000.

Ruß Ruß von HAF-Qualität mit einem  $\text{N}_2\text{SA}$ -Wert ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) von 92 und einer DBP-ÖlabSORPTION ( $\text{ml}/100 \text{ g}$ ) von 117.

Weichmacher aromatisches Prozessöl

	<b>Ausgangs- kautschuk- latex (Gew.-Teile)</b>	<b>Ruß (Gew.-Teile)</b>	<b>Weichmacher (Gew.-Teile)</b>
Masterbatch I-4	70	85	50
Masterbatch I-5	70	65	30

Masterbatches I-6 bis I-7

**[0030]**

Ausgangskautschuklatex ein Polyisopren-Kautschuklatex mit einer Glasübergangstemperatur von  $-63^{\circ}\text{C}$  und einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 120.000 und ein cis-Polybutadienkautschuklatex mit einer Glasübergangstemperatur von  $-106^{\circ}\text{C}$  und einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 650.000.

Ruß Ruß von HAF-Qualität mit einem  $\text{N}_2\text{SA}$ -Wert ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) von 84 und einer DBP-Ölabsorption ( $\text{ml}/100\text{ g}$ ) von 130.

Weichmacher aromatisches Prozessöl

	<b>Ausgangs- kautschuk- latex (Gew.-Teile)</b>	<b>Ruß (Gew.-Teile)</b>	<b>Weichmacher (Gew.-Teile)</b>
Masterbatch I-6	50	50	10
Masterbatch I-7	Isopren: 50 Butadien: 20	50	10

Masterbatch I-8

**[0031]**

Ausgangskautschuklatex ein Styrol-Butadien-Copolymer-Kautschuklatex mit einem Styrolgehalt von 36%, einem Vinylgehalt von 16%, einer Glasübergangstemperatur von  $-36^{\circ}\text{C}$  und einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 820.000.

Ruß Ruß von HAF-Qualität mit einem  $\text{N}_2\text{SA}$ -Wert ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) von 153 und einer DBP-Ölabsorption ( $\text{ml}/100\text{ g}$ ) von 127.

Weichmacher aromatisches Prozessöl

	<b>Ausgangs- kautschuk- latex (Gew.-Teile)</b>	<b>Ruß (Gew.-Teile)</b>	<b>Weichmacher (Gew.-Teile)</b>
Masterbatch I-8	60	95	52

Masterbatch I-9

**[0032]**

Ausgangskautschuklatex ein Styrol-Butadien-Copolymer-Kautschuklatex mit einem Styrolgehalt von 25%, einem Vinylgehalt von 16%, einer Glasübergangstemperatur von  $-51^{\circ}\text{C}$  und einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 620.000.

Ruß Ruß der ISAF-Qualität mit einem  $\text{N}_2\text{SA}$ -Wert ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) von 112 und einer DBP-Ölabsorption ( $\text{ml}/100\text{ g}$ ) von 112.

Weichmacher aromatisches Prozessöl

	<b>Ausgangs- kautschuk- latex (Gew.-Teile)</b>	<b>Ruß (Gew.-Teile)</b>	<b>Weichmacher (Gew.-Teile)</b>
Masterbatch I-9	100	60	34

**[0033]** (Anmerkung: Die Mengen des Ausgangskautschuklatex sind Mengen, die in Festgehalte umgewandelt wurden.)

#### Andere Bestandteile

**[0034]** SBR I-1: Ein mit 50,0 Teilen (pro 100 Teilen Kautschuk, "phr") ölgestreckter, emulsionspolymerisierter Styrol-Butadien-Copolymer-Kautschuk mit einem Styrolgehalt von 36%, einem Vinylgehalt von 16%, einer Glasübergangstemperatur von  $-36^{\circ}\text{C}$  und einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 720.000.

**[0035]** SBR I-2: Ein mit 37,5 Teilen Öl (pro 100 Teilen Kautschuk) gestreckter, emulsionspolymerisierter Styrol-Butadien-Copolymer-Kautschuk mit einem Styrolgehalt von 25%, einem Vinylgehalt von 16%, einer Glasübergangstemperatur von  $-51^{\circ}\text{C}$  und einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 620.000.

**[0036]** SBR I-3: Ein mit 50,0 Teilen Öl (pro 100 Teilen Kautschuk) gestreckter, emulsionspolymerisierter Styrol-Butadien-Copolymer-Kautschuk mit einem Styrolgehalt von 35%, einem Vinylgehalt von 14%, einer Glasübergangstemperatur von  $-36^{\circ}\text{C}$  und einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 820.000.

**[0037]** SBR I-4: Ein mit 20,0 Teilen Öl (pro 100 Teilen Kautschuk) gestreckter, emulsionspolymerisierter Styrol-Butadien-Copolymer-Kautschuk mit einem Styrolgehalt von 48%, einem Vinylgehalt von 13%, einer Glasübergangstemperatur von  $-21^{\circ}\text{C}$  und einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 1.280.000.

**[0038]** IRI-1: Isopren mit einer Glasübergangstemperatur von  $-63^{\circ}\text{C}$  und einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 870.000.

**[0039]** cis-BRI-1: cis-Butadien-Copolymer-Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur von  $-106^{\circ}\text{C}$  und einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 650.000.

**[0040]** Ruß I-1: Ruß der ISAF-Qualität mit einem  $\text{N}_2\text{SA}$ -Wert ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) von 112 und einer DBP-Ölabsorption ( $\text{ml}/100\text{ g}$ ) von 112.

**[0041]** Ruß I-2: Ruß der HAF-Qualität mit einem  $\text{N}_2\text{SA}$ -Wert ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) von 92 und einer DBP-Ölabsorption ( $\text{ml}/100\text{ g}$ ) von 117.

**[0042]** Ruß I-3: Ruß der HAF-Qualität mit einem  $\text{N}_2\text{SA}$ -Wert ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) von 84 und einer DBP-Ölabsorption ( $\text{ml}/100\text{ g}$ ) von 130.

**[0043]** Ruß I-4: Ruß der SAF-Qualität mit einem  $\text{N}_2\text{SA}$ -Wert ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) von 153 und einer DBP-Ölabsorption ( $\text{ml}/100\text{ g}$ ) von 127.

Zinkoxid:

Stearinsäure:

Antioxidationsmittel 6C:

Weichmacher:

Wachs:

Pulverförmiger Schwefel:

Vulkanisationsbeschleuniger NS:

Vulkanisationsbeschleuniger CZ:

Zinkweiß Nr. 3

Stearinsäure industrieller Qualität

N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylendiamin  
aromatisches Prozessöl

Paraffinwachs industrieller Qualität

Mit 5% Öl behandelter pulverförmiger Schwefel

N-tert-Butyl-2-benzothiazoyl-sulfenamid

N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamide

Vulkanisationsbeschleuniger DPG: Diphenylguanidin

#### Probenherstellung

**[0044]** In einem ersten Schritt wurden die in Tabelle I-1 gezeigten Bestandteile in einem hermetischen

Mischer mit einem Fassungsvermögen von 1,8 l 3 bis 5 Minuten gemischt und die Mischung dann abgelassen, nachdem sie  $165 \pm 5^\circ\text{C}$  erreichte. Als nächstes wurden in einem abschließenden Schritt ein Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefel mit einer offenen Walze (8 inch) beigemischt unter Erhalt einer Kautschukzusammensetzung. Beim zweistufigen Mischen gemäß dem Vergleichsbeispiel beinhaltete der erste Schritt das Mischen der Bestandteile in einem 1,8 l-Innenmischer über 3 bis 4 Minuten und das Ablassen der Mischung, nachdem diese  $150 \pm 5^\circ\text{C}$  erreichte und der zweite Schritt, das Mischen der Mischung mit den verbleibenden Bestandteilen in einem 1,8 l-Innenmischer über 3 bis 5 Minuten und das Ablassen der Mischung, wenn diese  $165 \pm 5^\circ\text{C}$  erreichte, und der abschließende Schritt war dann das Beimengen des Vulkanisationsbeschleunigers und des Schwefels mit einer offenen Walze unter Erhalt der Kautschukzusammensetzung. Beim einstufigen Mischen wurden die anderen Bestandteile als der Vulkanisationsbeschleuniger und der Schwefel in einem 1,8 l-Innenmischer 3 bis 4 Minuten gemischt und abgelassen, nachdem  $165 \pm 5^\circ\text{C}$  erreicht wurde. Dann wurde der Vulkanisationsbeschleuniger und der Schwefel mit einer offenen Walze (8 inch) beigemischt unter Erhalt der Kautschukzusammensetzung.

**[0045]** Die Probenzusammensetzung wurde durch 20minütiges Pressen in einer Form mit  $15 \times 15 \times 0,2$  cm bei  $160^\circ\text{C}$  vulkanisiert, um das gewünschte Teststück zu erhalten, das dann hinsichtlich seiner vulkanisierten Eigenschaften bewertet wurde.

**[0046]** Die Testverfahren für die Eigenschaften des Vulkanisats der in den Beispielen erhaltenen Zusammensetzungen waren wie folgt:

- 1) 300%-Formänderungswiderstand (deformation stress) und Bruchdehnung: gemessen nach JIS K 6251 (Hantel mit der Form Nr. 3)
- 2)  $\tan \delta$ : wurde mit einer von Toyo Seiki Seisakusho hergestellten Rheograph-Festviskoelastizitätsvorrichtung bei 20 Hz, einer anfänglichen Dehnung von 10% und einer dynamischen Belastung von 2% gemessen (Probenbreite 5 mm, gemessen bei Temperaturen von  $0^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$ )
- 3) Abriebbeständigkeit: wurde mit einem Lanborne-Abriebtester gemessen, wobei man den Abriebverlust als Index nach dem folgenden Verfahren angab:  

$$\text{Abriebbeständigkeit (Index)} = ((\text{Verlust beim Referenzteststück})/(\text{Verlust beim Teststück})) \times 100$$

**[0047]** Die Referenzteststücke waren das Standardbeispiel I-1 in der Tabelle I-1 bis Tabelle I-2, das Standardbeispiel I-6 in Tabelle I-3 und das Standardbeispiel I-8 in der Tabelle I-4.



Tabelle I-1

	Standard- beispiel I-1	Standard- beispiel I-2	Standard- beispiel I-3	Beispiel I-1	Beispiel I-2	Beispiel I-3	Vergleichs- beispiel I-1
<b>(Erster Schritt)</b>							
SBR I-1	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	30,00
SBR I-2	68,75	68,75	68,75	-	-	-	68,75
Masterbatch I-1	-	-	-	175,00	-	-	-
Masterbatch I-2	-	-	-	-	145,00	-	-
Masterbatch I-3	-	-	-	-	-	125,00	-
Masterbatch I-4	-	-	-	-	-	-	-
Masterbatch I-5	-	-	-	-	-	-	-
Ruß I-1	75,00	60,00	50,00	-	-	-	75,00
Ruß I-2	-	-	-	-	-	-	-
Zinkoxid	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Stearinsäure	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Antioxidationsmittel 6C	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Paraffinwachs	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Weichmacher	31,15	16,25	6,25	-	-	-	31,25
<b>(Zweiter Schritt)</b>							
SBR I-1	-	-	-	-	-	-	45,00*1
<b>(Abschließender Schritt)</b>							
Pulverförmiger Schwefel	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
Vulkanisationsbeschleuniger CZ	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
Vulkanisationsbeschleuniger DPG	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
<b>- Eigenschaften des Vulkanisats -</b>							
300 %-Formänderungswiderstand/MPa	2,9	3,6	4,1	3,6	4,1	4,6	3,3
Bruchfestigkeit/MPa	13,1	15,4	16,6	15,0	18,6	19,1	16,6
tan $\delta$ (0°C)	0,524	0,450	0,423	0,591	0,523	0,489	0,581
tan $\delta$ (60°C)	0,267	0,222	0,173	0,249	0,196	0,156	0,257
tan $\delta$ -Gradient (0°C/60°C)	1,96	2,03	2,45	2,37	2,67	3,13	2,26
Abriebbeständigkeitsindex	100	115	120	106	128	126	105

Tabelle I-1 (Fortsetzung)

	Standard- beispiel I-1	Standard- beispiel I-2	Standard- beispiel I-3	Beispiel I-1	Beispiel I-2	Beispiel I-3	Vergleichs- beispiel I-1
F <sub>A</sub> /F <sub>B</sub>	-	-	-	2,00	2,00	2,00	1,43
F <sub>A</sub>	-	-	-	1,50	1,20	1,00	1,07
F <sub>B</sub>	0,75	0,60	0,50	0,75	0,60	0,50	0,75
M <sub>w</sub> (A) / M <sub>w</sub> (B)	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,90

\*1: Der Wert für F<sub>MAS</sub> im Vergleichsbeispiel, wo das Kautschukpolymer im zweiten Schritt beigemischt wurde, zeigt das Verhältnis des Rußes zu dem im ersten Schritt beigemischten Kautschukpolymer.

Tabelle I-2

	Ver- gleichs- beispiel I-2	Ver- gleichs- beispiel I-3	Ver- gleichs- beispiel I-4	Stan- dard- beispiel I-4	Stan- dard- beispiel I-5	Bei- spiel I-4	Bei- spiel I-5	Ver- gleichs- beispiel I-5	Ver- gleichs- beispiel I-6
<b>(Erster Schritt)</b>									
SBR I-1	30,00	30,00	75,00	45,00	45,00	45,00	45,00	15,00	15,00
SBR I-2	68,75	68,75	-	96,25	96,25	-	-	96,25	96,25
Masterbatch I-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Masterbatch I-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Masterbatch I-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Masterbatch I-4	-	-	-	-	-	205,00	-	-	-
Masterbatch I-5	-	-	-	-	-	-	165,00	-	-
Masterbatch I-9	-	-	97,00	-	-	-	-	-	-
Ruß I-1	60,00	50,00	45,00	-	-	-	-	-	-
Ruß I-2	-	-	-	85,00	65,00	-	-	85,00	65,00
Zinkoxid	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Stearinsäure	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Antioxidationsmittel 6C	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Wachs	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Weichmacher	16,25	6,25	14,15	23,75	3,75	-	-	23,75	23,75
<b>(Zweiter Schritt)</b>									
SBR I-1	45,00*1	45,00*1	-	-	-	-	-	45,00*1	45,00*1
<b>(Abschließender Schritt)</b>									
Pulverförmiger Schwefel	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
Vulkanisationsbeschleuniger CZ	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
Vulkanisationsbeschleuniger DPG	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
<b>- Eigenschaften des Vulkanisats -</b>									
300 %-Formänderungswiderstand/MPa	3,6	4,4	3,0	6,6	7,8	6,5	7,9	6,9	8,2
Bruchfestigkeit/MPa	15,4	20,7	13,0	17,2	20,3	18,0	21,1	18,0	22,2

Tabelle I-2 (Fortsetzung)

	Ver- gleichs- beispiel I-2	Ver- gleichs- beispiel I-3	Ver- gleichs- beispiel I-4	Stan- dard- beispiel I-4	Stan- dard- beispiel I-5	Bei- spiel I-4	Bei- spiel I-5	Ver- gleichs- beispiel I-5	Ver- gleichs- beispiel I-6
tan $\delta$ (0°C)	0,489	0,417	0,531	0,430	0,428	0,495	0,435	0,499	0,429
tan $\delta$ (60°C)	0,201	0,158	0,269	0,272	0,216	0,253	0,179	0,261	0,196
tan $\delta$ -Gradient (0°C/60°C)	2,43	2,64	1,97	1,58	1,98	1,96	2,43	1,91	2,19
Abriebbeständigkeitsindex	112	117	105	101	113	105	119	102	114
FA/FB	1,43	1,43	0,80	-	-	1,43	1,43	1,43	1,43
FA	0,86	0,71	0,60	-	-	1,21	0,93	1,21	0,93
FB	0,60	0,50	0,75	0,85	0,65	0,85	0,65	0,85	0,65
Mw(A)/Mw(B)	0,90	0,90	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86

\*1: Der Wert für FMAS im Vergleichsbeispiel, wo das Kautschukpolymer im zweiten Schritt beigemischt wurde, zeigt das Verhältnis des Rußes zu dem im ersten Schritt beigemischten Kautschukpolymer.

Tabelle I-3

	Standard- beispiel I-6	Standard- beispiel I-7	Beispiel I-6	Beispiel I-7	Vergleichs- beispiel I-7
<b>(Erster Schritt)</b>					
IR I-1	50,00	50,00	-	-	50,00
cis-BR I-1	-	20,00	-	-	-
SBR I-3	75,00	45,00	75,00	45,00	45,00
Masterbatch I-6	-	-	110,00	-	-
Masterbatch I-7	-	-	-	130,00	-
Ruß I-3	50,00	50,00	-	-	50,00
Zinkoxid	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Stearinsäure	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Antioxidationsmittel 6C	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Weichmacher	10,00	10,00	-	-	10,00
<b>(Zweiter Schritt)</b>					
SBR I-3	-	-	-	-	30,00*1
<b>(Abschließender Schritt)</b>					
Pulverförmiger Schwefel	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Vulkanisationsbeschleuniger NS	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
<b>- Eigenschaften des Vulkanisats -</b>					
300 %-Formänderungswiderstand (MPa)	10,3	11,9	10,8	12,9	11,9
Bruchfestigkeit (MPa)	18,5	19,9	19,1	22,1	21,3
tan $\delta$ (0°C)	0,521	0,452	0,552	0,489	0,533
tan $\delta$ (60°C)	0,206	0,172	0,173	0,153	0,191
tan $\delta$ -Gradient (0°C/60°C)	2,53	2,63	3,19	3,20	2,79

Tabelle I-3 (Fortsetzung)

	Standard- beispiel I-6	Standard- beispiel I-7	Beispiel I-6	Beispiel I-7	Vergleichs- beispiel I-7
Abriebbeständigkeitsindex	100	115	105	117	103
FA/FB	-	-	2,00	1,44	1,25
FA	-	-	1,00	0,72	0,63
FB	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Mw(A)/Mw(B)	1,06	0,98	1,06	0,98	1,04

\*1: Der Wert für FMAS im Vergleichsbeispiel, wo das Kautschukpolymer im zweiten Schritt beigemischt wurde, zeigt das Verhältnis des Rufses zu dem im ersten Schritt beigemischten Kautschukpolymer

Tabelle I-4

	Stan- dard- bei- spiel I-8	Bei- spiel I-8	Ver- gleichs- beispiel I-7
<b>(Erster Schritt)</b>			
SBR I-3	90,00	-	90,00
SBR I-4	48,00	48,00	8,00
Masterbatch I-8	-	195,00	-
Ruß I-4	95,00	-	95,00
Zinkoxid	3,00	3,00	3,00
Stearinsäure	2,00	2,00	2,00
Antioxidationsmittel 6C	3,00	3,00	3,00
Weichmacher	22,00	-	22,00
<b>(Zweiter Schritt)</b>			
SBR I-4	-	-	40,00*1
<b>(Abschließender Schritt)</b>			
Pulverförmiger Schwefel	1,90	1,90	1,90
Vulkanisationsbeschleuniger CZ	1,90	1,90	1,90
Vulkanisationsbeschleuniger DPG	0,10	0,10	0,10
<b>- Eigenschaften des Vulkanisats -</b>			
300 %-Formänderungswiderstand (MPa)	9,3	11,9	10,8
Bruchfestigkeit (MPa)	20,1	19,9	19,1
tan $\delta$ (0°C)	0,811	0,987	0,962
tan $\delta$ (60°C)	0,512	0,442	0,467
tan $\delta$ -Gradient (0°C/60°C)	1,58	2,23	2,06
Abriebbeständigkeitsindex	100	115	105
F <sub>A</sub> /F <sub>B</sub>	-	1,67	1,5
F <sub>A</sub>	-	1,58	1,43
F <sub>B</sub>	0,25	0,95	0,95
M <sub>w</sub> (A) / M <sub>w</sub> (B)	0,64	0,64	0,68

\*1Der Wert für F<sub>MAS</sub> im Vergleichsbeispiel, wo das Kautschukpolymer im zweiten Schritt beigemischt wurde, zeigt das Verhältnis des Rußes zu dem im ersten Schritt beigemischten Kautschukpolymer.

(Verfahren zur Herstellung einer Masterbatch)

### Patentansprüche

1. Kautschukzusammensetzung, welche umfaßt:

(i) eine rußhaltige Kautschukzusammensetzung, welche durch Koagulieren, Entwässern und Trocknen einer Kautschuklatexmischung erhältlich ist, die 50 bis 90 Gew.Teile, bezüglich der festen Bestandteile, eines Latex von mindestens einem Ausgangskautschuk A mit einer mittleren Glasübergangstemperatur T<sub>gA</sub> von -120°C bis -15°C, 40 bis 100 Gew.Teile Ruß und gegebenenfalls 0 bis 70 Gew.Teile eines Weichmachers enthält, und

(ii) (a) einen Ausgangskautschuk B, der aus der Gruppe bestehend aus Polybutadien, Styrol-Butadien-Copolymer und Styrol-Isopren-Butadien-Copolymer ausgewählt wird und eine mittlere Glasübergangstemperatur  $T_{gB}$  des Ausgangskautschuks B aufweist, welche die Beziehung  $T_{gA} + 10(^{\circ}\text{C}) \leq T_{gB}$  erfüllt, in einer solchen Menge, daß die Gesamtmenge des Ausgangskautschuks A und des Ausgangskautschuks B in der Kautschukzusammensetzung 100 Gew.Teile beträgt, und gegebenenfalls (b) einen Weichmacher in solch einer Menge, daß die Gesamtmenge des Weichmachers in der Kautschukzusammensetzung 0 bis 80 Gew.Teile beträgt, wobei die Komponente (i) mit der Komponente (ii) in einem Innenmischer gemischt wird und das Verhältnis  $F_A/F_B$  1,2 bis 3,0 beträgt, wobei:

$F_A$  das Gewichtsverhältnis des Rußes zum Ausgangskautschuk A in der Komponente (i) ist und

$F_B$  das Gewichtsverhältnis des Rußes zur Gesamtmenge des Ausgangskautschuks A und des Ausgangskautschuks B in der Kautschukzusammensetzung ist.

2. Kautschukzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das gewichtsgemittelte Molekulargewicht  $M_w(A)$  des Ausgangskautschuks A 100.000 bis 1.200.000 beträgt, das gewichtsgemittelte Molekulargewicht  $M_w(B)$  des Ausgangskautschuks B mindestens 200.000 beträgt und  $0,1 \leq M_w(A)/M_w(B) \leq 6,0$ .

3. Kautschukzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, worin die Stickstoff-spezifische Oberfläche ( $N_2SA$ ) des Rußes 50 bis 200  $\text{m}^2/\text{g}$  und die DBP-Ölabsorption 60 bis 140  $\text{ml}/100 \text{ g}$  ist.

4. Kautschukzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der Ausgangskautschuk B ein Styrol-Butadien-Copolymerkautschuk (SBR) ist, der durch Lösungspolymerisation und/oder Emulsionspolymerisation erhältlich ist.

5. Pneumatischer Reifen, der einen Laufflächen(Kronen)abschnitt unter Verwendung der Kautschukzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 umfaßt.

6. Pneumatischer Reifen gemäß Anspruch 5, worin der  $\text{Tan } \delta$  ( $0^{\circ}\text{C}$ ) der Kautschukzusammensetzung 0,4 oder mehr und der  $\text{Tan } \delta$  ( $60^{\circ}\text{C}$ ) 0,1 oder mehr ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen