

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-506058
(P2004-506058A)

(43) 公表日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int.Cl.⁷**C08L 21/00**
B60C 1/00
C08K 5/544

F 1

C08L 21/00
B60C 1/00
C08K 5/544

テーマコード(参考)

4 J 002

A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2002-517687 (P2002-517687)	(71) 出願人	591063187 バイエル アクチエンゼルシャフト ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (番地なし) D-51368 Leverkusen, Germany
(86) (22) 出願日	平成13年7月25日 (2001.7.25)	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(85) 翻訳文提出日	平成15年2月5日 (2003.2.5)	(74) 代理人	100094798 弁理士 山崎 利臣
(86) 國際出願番号	PCT/EP2001/008585	(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(87) 國際公開番号	WO2002/012389	(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ ンハルト
(87) 國際公開日	平成14年2月14日 (2002.2.14)		
(31) 優先権主張番号	100 38 488.9		
(32) 優先日	平成12年8月8日 (2000.8.8)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】イソシアナトシランおよびミクロゲルを含有するゴム混合物

(57) 【要約】

本発明はミクロゲルおよびイソシアナトシランを含有するゴム混合物および該混合物から製造される加硫物に関する。イソシアナトシランの添加により加硫物の機械的特性、特に伸び特性および耐摩耗性が改善され、その際、70 および 23 の反撥弾性の差は低減しない。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも 1 種の二重結合を有するゴム (A)、少なくとも 1 種のミクロゲル (B) および少なくとも 1 種のイソシアナトシラン (C) を含有するゴム混合物であって、その際、二重結合を有するゴム (A) の割合は 100 質量部、ゴムゲル (B) の割合は 1 ~ 150 質量部、およびイソシアナトシラン (C) の割合は 0.2 ~ 20 質量部であり、ならびに場合によりゴム助剤および充填剤を含有するゴム混合物。

【請求項 2】

二重結合を有するゴム (A) として、N R、B R、S B R、S N B R、I I R および E P D M を使用する、請求項 1 記載のゴム混合物。 10

【請求項 3】

ゴムゲルとして、場合によりイソシアナトシラン (C) と反応することのできる、表面に存在する基により変性されている B R - 、 N R - 、 N B R - 、 C R - もしくは S B R - ゴムゲルを使用する、請求項 1 記載のゴム混合物。

【請求項 4】

ゴムゲルとして、ヒドロキシブチルアクリレートにより変性されているゴムゲルを使用する、請求項 3 記載のゴム混合物。

【請求項 5】

イソシアナトシランとして、 - イソシアナトプロピルトリエトキシシランを使用する、請求項 1 記載のゴム混合物。 20

【請求項 6】

加硫ゴム成形体を製造するため、特にタイヤ部材を製造するための請求項 1 記載のゴム混合物の使用。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、ミクロゲルおよびイソシアナトシランを含有するゴム混合物および該混合物から製造される加硫物に関する。イソシアナトシランを添加することにより、70 および 23 での反撥弾性の差が低減することなく、加硫物の機械的特性、特に伸び特性および耐摩耗性が改善される。 30

【0002】

ゴムコンパウンド中の架橋したゴム粒子の使用は特に次の特許文献および特許出願明細書に記載されている：U S - A 5 1 2 4 4 0 8 (硫黄変性された C R - ゲル)、U S - A 5 3 9 5 8 9 1 (B R - ゲル)、D E - A 1 9 7 2 6 7 2 9 (S B R - ゲル)ならびに D E - 特許出願明細書 1 9 7 0 1 4 8 7 . 9 (N B R - ゲル)。これらの刊行物中にはカーボンブラックまたはその他の無機充填剤、たとえばシリカを、ゴムゲルをベースとするポリマーの充填剤により完全に、もしくは部分的に交換することが記載されている。ここから製造される加硫物は特に、ゴム製品およびタイヤ部材、たとえばタイヤトレッドを製造するために適切である。特に C R - 、 S B R - および N B R - ミクロゲルをベースとするゴムゲルを含有する加硫物は、70 で高い反撥弾性、ひいてはウェット時の高いスリップ安定性を有する。その際、70 および 23 における反撥弾性の差は、これらのミクロゲルを含有するゴムコンパウンドにとって特徴的である。しかし工業的なゴム製品およびタイヤ部材中で使用するために、ミクロゲル含有の加硫物の機械的特性は不十分である。特に機械的な加硫物特性のレベルでの欠点が明らかである。従って伸び率 300 % のモジュラスおよび破断点伸びならびに耐摩耗性を改善する必要が生じる。 40

【0003】

硫黄を含有する有機ケイ素化合物の製造および使用は特に次の特許刊行物に記載されている：D E - A 2 1 4 1 1 5 9 、 U S - A 3 , 8 7 3 , 4 8 9 、 U S - A 5 , 1 1 0 , 9 6 9 、 U S - A 4 , 7 0 9 , 0 6 5 および U S - A 5 , 2 2 7 , 4 2 5 。これらの刊行物には、シリカを充填した加硫物の機械的特性に対する、硫黄含有有機ケイ素化合物の肯定的な影響が記載されている。しかし、硫黄含有の有機ケイ素化合物を、ゴム粒子含有の混合 50

物と組み合わせて使用することも、硫黄不含のオルガノシランをゴム混合物と組み合わせて使用することも教示されていない。架橋したゴム粒子を含有するゴムコンパウンドの機械的特性を改善するために、イソシアナトシランを使用することもまた教示されていない。

【0004】

さらに天然ゴムを用いた加硫のためのジイソシアネートの使用が、O. Bayer、Angewandte Chemie、A版、第59巻、第9号、第257～288頁、1947年9月に記載されている。しかし得られる加硫物の機械的特性は満足のいくものではない。さらに該加硫物は著しく強力に加硫型の金属部材に付着する。充填剤としてゴムゲルを含有するゴムコンパウンドを加硫するためのイソシアナトシランの使用はO. Bayerによって教示されてない。10

【0005】

従ってミクロゲル含有のゴム加硫物の機械的な値のレベル（300%伸び率におけるモジュラスおよび破断点伸びからの製品）ならびに耐摩耗性（DIN-摩擦）を、70および23における反撥弾性の劣化を生じることなく改善するという課題が生じた。

【0006】

ところで、ミクロゲル含有のゴム混合物にイソシアナトシランを添加することにより前記の目標が達成されることが判明した。

【0007】

従って本発明の対象は、少なくとも1種の二重結合を有するゴム（A）、少なくとも1種のミクロゲル（B）および少なくとも1種のイソシアナトシラン（C）を含有するゴム混合物であって、その際、二重結合を有するゴム（A）の割合は100質量部、ゴムゲル（B）の割合は1～150質量部、有利には10～20質量部、およびイソシアナトシラン（C）の割合は0.2～20質量部、有利には1～10質量部であり、ならびに場合によりゴム助剤および充填剤を含有するゴム混合物である。20

【0008】

二重結合を有するゴム（A）とは、DIN/ISO 1629により、Rゴムとよばれているゴムであると理解する。このゴムは主鎖中に二重結合を有する。これにはたとえば次のものが属する：

N R : 天然ゴム、30

S B R : スチレン／ブタジエンゴム、

B R : ポリブタジエンゴム、

N B R : ニトリルゴム、

I I R : ブチルゴム、

H N B R : 水素化ニトリルゴム、

S N B R : スチレン／ブタジエン／アクリルニトリルゴム、

C R : ポリクロロブレン、

X S B R : カルボキシル化スチレン／ブタジエンゴム、

X N B R : カルボキシル化ブタジエン／アクリルニトリルゴム、

E N R : エポキシ化天然ゴム、40

E S B R : エポキシ化スチレン／ブタジエンゴム。

【0009】

しかしながら二重結合を有するゴムとはDIN/ISO 1629によるMゴムであり、かつ飽和の主鎖以外に側鎖に二重結合を有するゴムであると理解する。これにはたとえばE P D Mが属する。

【0010】

有利には次のものを使用する：N R、B R、S B R、S N B R、I I R およびE P D M。

【0011】

架橋したゴム粒子（B）はゴムゲルまたはミクロゲルともよばれ、たとえばU S - A 5 1 2 4 4 0 8、U S - A 5 3 9 5 8 9 1、D E - A 1 9 7 2 6 7 2 9 ならびにD E - 特許出50

願明細書 19701487.9 に記載されている。アジ化水素、アルコキシランまたはイソシアネートと反応する官能基を有するゴムゲルが有利である。有利な官能基はヒドロキシリル基、カルボキシリル基、アミノ基またはアミド基である。

【0012】

特にゴムゲルとして次のものが考慮に入れられる：BR-、NR-、NBR-、CR-および/またはSBR-ゲル、これらは場合によりゲルの表面に存在する基を備えており、かつ該基は、イソシアナトシランと反応することができる。このような基はたとえば上記の官能基である。

【0013】

特に有利には、ヒドロキシリル変性されているゴムゲルを使用することができ、その際、ヒドロキシリル変性のためにヒドロキシエタノール、ヒドロキシプロパノールおよびヒドロキシブタノールからのアクリレートおよびメタクリレートを使用する。ヒドロキシリル化剤の量は、変性されていないゴムゲルに対して0.1～50phrである。特に有利には0.5～20phrである。特に有利にはヒドロキシリル変性のためにヒドロキシブチルアクリレートを0.5～20phrの量で使用する。

【0014】

ミクロゲルは粒径5～1000nm、有利には20～600nm(DIN53206によるDVN-値)である。直径の記載 d_{10} 、 d_{50} および d_{80} は、それぞれ試料の10質量部、50質量部もしくは80質量部が、相応する特徴的な直径よりも小さい直径を有する特徴的な直径を表す。

【0015】

粒径の測定は超遠心分離により行う。

【0016】

ゴムゲルはその使用に基づいて、不溶性であるか、または適切な膨潤剤、たとえばトルエン中で膨潤性である。ゴムゲルのゲル含有率は80質量%である。

【0017】

ミクロゲルの膨潤指数(QI)はトルエン中で1～50、有利には1～20である。

【0018】

ゴムゲルのゲル含有率および膨潤指数(QI)は試料を室温でトルエンを用いて抽出することにより測定する。ゲル含有率は、20000rpmでの遠心分離の際に沈澱し、かつ分離することができる割合のトルエン中の質量%である。

【0019】

膨潤指数は溶剤含有ゲル(20000rpmでの遠心分離後)の質量および乾燥したゲルの質量から算出される：

【0020】

【数1】

$$QI = \frac{\text{トルエンにより膨潤した試料の質量 (湿潤質量)}}{\text{トルエン不含の質量 (乾燥質量)}}$$

【0021】

ゲル含有率および膨潤指数を確認するためにゲル250mgをトルエン25ml中で24時間、振とう下で膨潤させる。該ゲルを遠心分離し、かつ秤量し、かつ引き続き70℃で質量が一定するまで乾燥させ、かつ再度秤量する。

【0022】

ゴムゲルのガラス転移温度(T_g)は-70～+10℃である。これはDSC(示差走査熱分析)により測定される(たとえばPerkin-Elemer社の熱量計Pyris DSC-7)。 T_g を測定するために標準カプセル中、11.6±0.3mgの物質を使用する。加熱速度20K/minおよび冷却速度320K/minで窒素バージによりそのつど-100～+150℃の加熱を2回実施する。ガラス転移温度は2回目のDSC加熱の際に測定する。

10

20

30

40

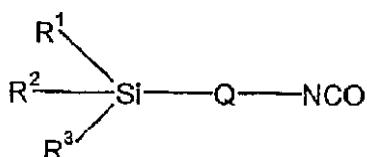
50

【0023】

イソシアナトシラン(C)は次の基本構造を有する：

【0024】

【化1】



【0025】

10

[式中、

R^1 、 R^2 および R^3 は、1～12個、有利には1～8個の炭素原子を有するアルコキシ基を表し、かつ同じか、または異なっていてもよく、かつ

Qは、脂肪族、ヘテロ脂肪族、芳香族およびヘテロ芳香族の炭素鎖をベースとする構造要素を有するスペーサー基を表す]。

【0026】

有利には R^1 、 R^2 および R^3 はメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基およびブトキシ基を表し、かつQはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基およびヘキシル基を表す。

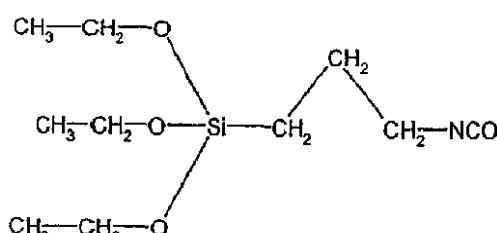
【0027】

20

有利なイソシアナタルコキシシランは以下の式：

【0028】

【化2】



30

【0029】

の - イソシアナトルピルトリエトキシシランである。

【0030】

この生成物はたとえば商品名 Silquest (R) A-1310 Silaneとして Witco 社から市販されている。

【0031】

本発明によるゴム混合物は付加的なさらなる成分、たとえば充填剤を含有していてよい。

【0032】

本発明によるゴム混合物および加硫ゴムを製造するために特に適切な充填剤は次のものである：

- カーボンブラック。この場合、使用すべきカーボンブラックはフレームブラック - 、ファーネスブラック - もしくはガスブラック法により製造されており、かつ BET 表面積 $20 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ を有し、たとえば SAF - 、 ISAF - 、 IISAF - 、 HAF - 、 FEF - もしくは GPF - ブラックである。

【0033】

- 高分散性シリカ。これはたとえば珪酸塩の溶液の沈澱により、またはハロゲン化ケイ素の火炎加水分解により製造されており、比表面積 $5 \sim 1000$ 、有利には $20 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ (BET 表面積) および一次粒径 $5 \sim 400 \text{ nm}$ を有する。シリカは場合により他の金属酸化物、たとえば Al - 、 Mg - 、 Ca - 、 Ba - Zn - および Ti - 酸化

40

50

物との混合酸化物としても存在する。

【0034】

- 合成珪酸塩、たとえばBET表面積20～400m²/gおよび一次粒径5～400nmを有する珪酸アルミニウム、アルカリ土類珪酸塩、たとえば珪酸マグネシウムまたは珪酸カルシウム。

【0035】

- 天然の珪酸塩。たとえばカオリンおよびその他の天然に由来するシリカ。

【0036】

- 金属酸化物、たとえば酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム。

10

【0037】

- 金属炭酸塩、たとえば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛。

【0038】

- 金属硫酸塩、たとえば硫酸カルシウム、硫酸バリウム。

【0039】

- 金属水酸化物、たとえば水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウム。

【0040】

- 高い融点を有する熱可塑性プラスチック、たとえばトランス-1,4-ポリブタジエン、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、ポリブチレン-およびポリエチレンテレフタレートまたはシンジオタクチックポリスチレン。

20

【0041】

- 高いガラス転移温度を有する熱可塑性プラスチック、たとえばポリアミド、ポリフェニレンスルフィドまたはポリカーボネート。

【0042】

- 粒径5～1000nmを有するCR、BR、SBRをベースとするゴムゲルまたは高い架橋度を有するその他の全ての前記のゲル粒子。

【0043】

ガラス纖維およびガラス纖維製品（纖維、ストランドまたはマイクロガラス球）。

【0044】

- 熱可塑性プラスチック纖維（ポリアミド、ポリエステル、アラミド）。

30

【0045】

前記の充填剤は単独で、または混合物として使用することができる。充填剤の量は通常、ゴム100質量部に対して5～200質量部である。本方法の特に有利な実施態様ではそのつど架橋していないゴム100質量部に対してゴムゲル（B）10～100質量部を、カーボンブラック0.1～100質量部および/または明色の充填剤0.1～100質量部と一緒に使用する。カーボンブラックと明色の充填剤とからなる混合物を使用する場合、総量は最大で100質量部である。

【0046】

本発明によるゴム混合物はさらなるゴム助剤、たとえば架橋剤、反応促進剤、老化防止剤、熱安定化剤、光安定化剤、オゾン劣化防止剤、加工助剤、軟化剤、増粘剤、発泡剤、着色剤、顔料、ワックス、增量剤、有機酸、遅延剤、金属酸化物、ならびに充填剤活性化剤、たとえばトリエタノールアミン、ポリエチレングリコール、ヘキサントリオール、ビス-（トリエトキシリルプロピル）-テトラスルフィドまたはゴム工業で公知のその他の助剤を含有していてもよい。

40

【0047】

前記のゴム助剤は特に使用目的の応じた通例の量で使用する。通例の量はたとえばゴム（A）の使用量に対して0.1～50質量%の量である。

【0048】

別の助剤として架橋剤、たとえば硫黄、硫黄ドナー、過酸化物または架橋剤、たとえばジイソプロペニルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、ジ

50

アリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、1,2-ポリブタジエン、N,N-m-フェニレン-マレインイミドおよび/またはトリアリルトリメリテートを使用することができる。さらに多価の、有利には2~4価のC₂~C₁₀-アルコール、たとえばエチレングリコール、プロパンジオール-1,2、ブタンジオール、ヘキサンジオール、2~20、有利には2~8のオキシエチレン単位を有するポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノール-A、グリセリン、トリメチルプロパン、ペントエリトリット、ソルビットと、脂肪族ジオールおよびポリオールからの不飽和ポリエステルならびにマレイン酸、フマル酸および/またはイタコン酸とのアクリレートおよびメタクリレートが考えられる。架橋剤の量はモノマー100質量部に対して一般に1~30質量部である。

10

【0049】

本発明によるゴム混合物はさらに、加硫促進剤を含有していてもよい。適切な加硫促進剤の例は、たとえばメルカプトベンゾチアゾール、-スルフェンアミド、グアニジン、チウラム、ジチオカルバメート、チオ尿素およびトリカーボネートである。加硫促進剤、架橋剤またはその他の架橋剤、たとえば二量体の2,4-トルイリデン-ジ-イソシアネート(=Desmodur TT)または1,4-ビス-(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン(=Rheinchemie社の架橋剤30/10)をゴムの全量に対して約0.1~40質量%、有利には0.1~10質量%の量で使用する。

【0050】

本発明によるゴム混合物の加硫は100~250、有利には130~180の温度で、場合により10~200バールの加圧下で行うことができる。

【0051】

本発明による混合物は異なった種類に製造することができる。

【0052】

一方では当然のことながら固体の単独の成分を混合することが可能である。このために適切な混合装置はたとえばローラ、混練機または混合押出機である。あるいはまた混合は、架橋していないか、または架橋したゴムのラテックスを合することによっても可能である。こうして製造された本発明による混合物の単離は通例のとおりに、蒸発濃縮、沈澱または凍結凝固(US-A-2,187,146を参照のこと)により行うことができる。充填剤をラテックス混合物に配合し、引き続き後処理することにより本発明による混合物を直接ゴム-/充填剤-調製物として得ることができる。二重結合を有するゴム(A)、ゴムゲル(B)およびイソシアナトシラン(C)からなるゴム混合物へのその他の混合成分、たとえば付加的な充填剤ならびに場合によりゴム助剤の添加は通例の混合装置、ローラ、混練機または混合押出機中で行う。混合温度は約50~180である。

30

【0053】

本発明によるゴム混合物は、加硫した成形体を製造するため、たとえばケーブル外装、ホース、駆動ベルト、コンベアベルト、ローラ被覆、靴底、パッキングリング、緩衝部材またはダイヤフラムならびに種々のタイヤ部材、たとえばタイヤトレッド、サブトレッド混合物、カーカスまたはエマージェンシ対策を有するタイヤのための側壁インサートを製造するために適切である。

40

【0054】

実施例

ゴムゲルの製造

【0055】

【表1】

第1表

ゲルの 名称	ポリマー の種類	DCP ¹⁾ [phr]	HEMA ²⁾ [phr]	HBA ³⁾ [phr]	ゲル 含有率 [質量%]	QT ⁴⁾	Tg ⁵⁾ [°C]	直径 [nm]		
								d ₁₀	d ₅₀	d ₈₀
ゲル1	BR	1.0	-	-	96.9	7.3	-68	102	122	136
ゲル2	SBR	1.5	3	-	97	5.9	-19	50	57	61
ゲル3	BR	1.5	3	-	97.3	5.9	-60	96	119	130
ゲル4	BR	1.5	-	3	97.1	6	-62	97	117	126

¹⁾ ジクミルペルオキシド²⁾ ヒドロキシエチルメタクリレート³⁾ ヒドロキシブチルアクリレート⁴⁾ 膨潤指数⁵⁾ ガラス転移温度

10

20

30

40

【0056】

ゲル1：製造はU.S.5.3.9.5.8.9.1に記載されているように行い、その際、架橋のためにジクミルペルオキシド1.0phr(parts per one hundred parts of rubber)を使用する。

【0057】

ゲル2：製造はD.E.-特許出願明細書第1.9.9.1.9.4.5.9.9、ゲルの名称Iに記載されているように行い、その際、架橋のためにジクミルペルオキシド1.5phrを使用する(1a)「ラテックスの形で存在するゴムの架橋」を参照のこと)。ヒドロキシエチルメタクリレートによるグラフトは、(1b)「ラテックスの形で存在するゴムのグラフト」に記載されているように行う。ヒドロキシル変性されたミクロゲルの安定化および後処理は(1c)「ヒドロキシル変性されたミクロゲルの安定化および後処理」に記載されているように行う。

【0058】

ゲル3：BR-出発ラテックスの重合はU.S.5.3.9.5.8.9.1に記載されているように行う。DCPによる架橋、HEMAによるグラフトおよび後処理は上記のD.E.出願明細書に記載されている。

【0059】

ゲル4：ゲル4の製造はゲル3と同様に行い、その際、ヒドロキシル変性のためにヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)の代わりにヒドロキシブチルアクリレート(HBA)を使用する。

【0060】

コンパウンドの製造、加硫および加硫物の特性

第1の混合物シリーズにおいて、変性されていないBR-ゲル(ゲル1)およびHEMA変性されたSBRゴムゲル(ゲル2)における本発明による効果を示す：

このために次の処方による混合成分を記載の順序でローラにより混合した：

【0061】

【表2】

第2表

混合物の番号	1	2	3	4	5
天然ゴム ¹⁾	100	100	100	100	100
ゲル1	60	60			
ゲル2			30	30	30
ステアリン酸	3	3	3	3	3
酸化亜鉛	3	3	3	3	3
光/オゾン劣化防止ワックス ²⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン ³⁾	1	1	1	1	1
2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン ⁴⁾	1	1	1	1	1
ナフテン系プロセス油 ⁵⁾	3	3	3	3	3
硫黄	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6

1) TSR 5, Defo 700

20

2) Rheinchemie社のAntilux® 654

3) Bayer AG社のVulkanox® 4010 NA

4) Bayer AG社のVulkanox® HS

5) BP社のEnerthene® 1849-1

【0062】

混合物を室温に冷却(室温で1日貯蔵)した後、Vulkacit® NZおよびSilquest® A-1310 Silaneをローラ上で混合した。

30

【0063】

【表3】

第3表

混合物の番号	1	2	3	4	5
N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド ⁶⁾	2	2	2	2	2
γ-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン ⁷⁾	0	5	0	5	10

6) Bayer AG社のVulkacit® NZ

40

7) Witco社のSilquest® A-1310 Silane

【0064】

混合物の加硫挙動をDIN 53529により160でレオメーター中で試験した。この方法でF_a、F_{max}、F_{max}-F_a、t₁₀、t₈₀およびt₉₀のような特性データを測定した:

【0065】

【表4】

第4表

混合物の番号:	1	2	3	4	5
F_a [dNM]	0.80	1.13	0.38	0.32	0.32
$F_{max} - F_a$ [dNM]	12.32	15.98	10.42	13.69	16.2
F_{min} [dNM]	0.80	1.13	0.38	0.32	0.32
$F_{max-Fmin}$ [dNM]	12.32	15.98	10.42	13.69	16.2
t_{10} [分]	5.77	2.37	4.48	3.14	2.57
t_{80} [分]	8.21	8.40	6.74	6.2	5.88
t_{90} [分]	9.88	10.18	8.58	7.97	8.48

DIN 53 529, パート3により次のものを表す:

F_a : 架橋等温線の最小値における加硫メーターの表示

F_{max} : 加硫メーターの表示の最大値

t_{10} : 反応の10%が達成される時間

20

t_{80} : 反応の80%が達成される時間

t_{90} : 反応の90%が達成される時間

【 0 0 6 6 】

混合物をプレス中、160 で加硫した。

【 0 0 6 7 】

【表 5】

第5表

混合物の番号:	1	2	3	4	5
加硫時間 [分]	20	20	20	20	20

30

【 0 0 6 8 】

上記のコンパウンドに基づいて次の試験結果が得られた:

【 0 0 6 9 】

【表 6】

第6表

混合物の番号:	1	2	3	4	5
引張強さ [MPa]	16.9	14.7	27.3	27.4	24.5
破断点伸び (D) [%]	475	370	605	560	495
50%伸び率におけるモジュラス [MPa]	0.9	1.3	1.0	1.8	2.1
100%伸び率におけるモジュラス [MPa]	1.5	2.4	1.5	2.8	3.5
200%伸び率におけるモジュラス [MPa]	3.4	4.9	2.7	4.9	6.1
300%伸び率におけるモジュラス (S_{300}) [MPa]	7.3	9.8	4.9	8.0	9.8
ショア-A 硬度, 23 °C	55	61	54	60	61
ショア-A 硬度, 70 °C	52	60	50	57	58
反撲弾性, 23 °C [%]	54	58	46	47	47
反撲弾性, 70 °C [%]	67	71	67	68	68
摩擦/60 DIN 53516 [mm3]	201	173	160	103	161
グッドリッチ屈曲試験機(100°C); 加熱 [°C]	7.9	6.0			
$\tan \delta$	0.079	0.095			
$S_{300} \times D$	3468	3626	2965	4480	4851

【0070】

結果: 第1の混合物シリーズにおいて、-イソシアナトプロピルトリエトキシシランの使用により、ヒドロキシル変性されていないBR-ゲル(ゲル1)の場合も、ヒドロキシル変性されたSBR-ゲル(ゲル2)の場合も、機械的特性($S_{300} \times D$)の改善が達成されたことが示されている。

【0071】

第2の混合物シリーズにおいて、2つのヒドロキシル基含有BR-ゴムゲルにおける本発明による効果が示され、その際、ゲル3はHEMAにより、およびゲル4はHBAにより変性されている。

【0072】

このために混合成分を次の処方によりローラ上で記載の順序で混合した。

【0073】

【表7】

10

20

30

第8表

混合物の番号:	1	2	3	4	5
天然ゴム ¹⁾	100	100	100	100	100
ゲル3	60	60			
ゲル4			60	60	60
ステアリン酸	3	3	3	3	3
酸化亜鉛	3	3	3	3	3
光/オゾン劣化防止ワックス ²⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン ³⁾	1	1	1	1	1
2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン ⁴⁾	1	1	1	1	1
ナフテン系プロセス油 ⁵⁾	3	3	3	3	3
硫黄	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6

1) TSR 5, Defo 700

2) Rheinchemie社のAntilux® 654

3) Bayer AG社のVulkanox® 4010 NA

4) Bayer AG社のVulkanox® HS

5) BP社のEnerthene® 1849-I

10

20

30

30

40

【0074】

混合物を室温に冷却(室温で1日貯蔵)した後、Vulkacit® NZおよびSilquest® A-1310 Silaneをローラ上で混合した。

【0075】

【表8】

第9表

混合物の番号	1	2	3	4	5
N-t-ブチル-2-ベンズチアジルスルフェンアミド ⁶⁾	2	2	2	2	2
γ-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン ⁷⁾	0	5	0	3	5

6) Bayer AG社のVulkacit® NZ

7) Witco社のSilquest® A-1310 Silane

【0076】

混合物の加硫挙動をレオメーター中160で試験した。この方法でF_{min}、F_{max}-F_{min}、t₁₀、t₈₀およびt₉₀のような特性データを測定した：

【0077】

【表9】

第10表

混合物の番号:	1	2	3	4	5
F _{min} [dNM]	0.80	1.13	0.90	0.67	0.98
F _{max-Fmin} [dNM]	12.32	15.98	12.28	14.53	15.08
t ₁₀ [分]	5.77	2.37	5.82	3.57	3.15
t ₈₀ [分]	8.21	8.40	8.09	7.93	7.27
t ₉₀ [分]	9.88	10.18	9.63	9.53	7.91

10

20

【0078】

混合物をプレス中、160で加硫した。

【0079】

【表10】

第11表

混合物の番号:	1	2	3	4	5
加硫時間 [分]	20	20	20	20	20

【0080】

上記のコンパウンドに基づいて次の試験結果が得られた:

【0081】

【表11】

第12表

混合物の番号:	1	2	3	4	5
引張強さ [MPa]	16.9	14.7	20.0	21.0	18.9
破断点伸び (D) [%]	475	370	510	510	465
50%伸び率におけるモジュラス [MPa]	0.9	1.3	0.9	1.2	1.2
100%伸び率におけるモジュラス [MPa]	1.5	2.4	1.5	2.1	2.2
200%伸び率におけるモジュラス [MPa]	3.4	4.9	3.6	4.2	4.4
300%伸び率におけるモジュラス (S_{300}) [MPa]	7.3	9.8	7.7	8.4	8.8
ショアA 硬度, 23 °C	55	61	54	58	59
ショアA 硬度, 70 °C	52	60	53	57	58
反撥弾性, 23 °C [%]	54	58	54	56	57
反撥弾性, 70 °C [%]	67	71	67	69	71
摩擦/60 DIN 53516 [mm3]	201	173	192	166	179
グッドリッチ屈曲試験機(100°C);加熱[°C]	7.9	6.0	7.5	7.5	5.3
$\tan \delta$	0.079	0.095	0.083	0.094	0.088
$S_{300} \times D$	3468	3626	3927	4284	4092

【0082】

第2の混合物シリーズ中で、2つのヒドロキシル基を有するBR - ゴムゲルにおいて - イソシアナトプロピルトリエトキシシランの使用による機械的特性 ($S_{300} \times D$) の改善が示されており、その際、ヒドロキシブチルアクリレート - (HBA) - 変性されたBR - ゲル4により、ヒドロキシエチルメタクリレート - (HEMA) - 変性されたBR - ゲル3における場合よりも大きな効果が得られる。

10

20

30

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Februar 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/12389 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁵: C08L 21/00

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08585

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Juli 2001 (25.07.2001)

(82) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(83) Bestimmungsstaaten (regional): ohne internationale Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

— insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopf-
bogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich

(30) Angaben zur Priorität:
100 38 488,9 8. August 2000 (08.08.2000) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];

51368 Leverkusen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT, 51368 Leverkusen (DE).



WO 02/12389 A2

(54) Title: RUBBER BLENDS CONTAINING ISOCYANATOSILANE AND MICROGEL

(54) Bezeichnung: ISOCYANATOSILAN- UND MIKROGELHALTIGE KAUTSCHUKMISCHUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to rubber blends, which contain microgels and isocyanatosilanes, and to vulcanizates produced therefrom. By adding the isocyanatosilanes, the mechanical properties of the vulcanizates, especially the expansion properties and wear resistance, are improved without reducing the difference of the rebound elasticities at 70 °C and 23 °C.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Kautschukmischungen, die Mikrogele und Isocyanatosilane enthalten und daraus hergestellte Vulkanisate. Durch den Zusatz der Isocyanatosilane werden die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate, insbesondere die Dehnungseigenschaften und der Abriebwiderstand verbessert, ohne dass die Differenz der Rückprallelastizitäten bei 70 °C und 23 °C reduziert wird.

Isocyanatosilan- und mikrogelhaltige Kautschukmischungen

- Die Erfindung betrifft Kautschukmischungen, die Mikrogele und Isocyanatosilane enthalten und daraus hergestellte Vulkanisate. Durch den Zusatz der Isocyanatosilane werden die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate, insbesondere die Dehnungseigenschaften und der Abriebwiderstand verbessert, ohne dass die Differenz der Rückprallelastizitäten bei 70°C und 23°C reduziert wird.
- Die Verwendung von vernetzten Kautschukpartikeln in Kautschukcompounds wird u.a. in folgenden Patentschriften bzw. Patentanmeldungen beschrieben: US-A 5 124 408 (Schwefelmodifizierte CR-Gele), US-A 5 395 891 (BR-Gele), DE-A 19 726 729 (SBR-Gele) sowie DE-Patentanmeldung 19 701 487.9 (NBR-Gele). In diesen Veröffentlichungen wird die vollständige oder partielle Substitution von Russ oder anderen anorganischen Füllstoffen wie Silika durch polymere Füllstoffe auf der Basis von Kautschukgelen beschrieben. Die daraus hergestellten Vulkanisate sind insbesondere für die Herstellung von Kautschukartikeln und von Reifenbauteilen, wie Reifenlaufflächen, geeignet. Insbesondere Vulkanisate mit Kautschukgelen auf der Basis von CR-, SBR- und von NBR-Mikrogelen weisen bei 70°C hohe Rückprallelastizitäten und damit einen niedrigen Rollwiderstand und bei 23°C eine niedrige Rückprallelastizität und damit eine hohe Nassrutschfestigkeit auf. Dabei ist die Differenz der Rückprallelastizitäten zwischen 70°C und 23°C charakteristisch für Kautschukcompounds, die diese Mikrogele enthalten. Für den Einsatz in technischen Gummiartikeln und in Reifenbauteilen sind die mechanischen Eigenschaften der mikrogelhaltigen Vulkanisate allerdings nicht ausreichend. Defizite bestehen insbesondere im Niveau der mechanischen Vulkaniseigenschaften. Es besteht daher der Bedarf, den Spannungswert bei 300 % Dehnung und Bruchdehnung sowie den Abriebwiderstand zu verbessern.
- Die Herstellung und Verwendung schwefelhaltiger Organosiliziumverbindungen wird u.a. in folgenden Patentveröffentlichungen beschrieben: DE-A 2 141 159, US-A

3,873,489, US-A 5,110,969, US-A 4,709,065 und US-A 5,227,425. In diesen Veröffentlichungen wird der positive Einfluss schwefelhaltiger Organosiliciumverbindungen auf die mechanischen Eigenschaften kieselsäuregefüllter Vulkanisaten beschrieben. Es wird aber weder der Einsatz schwefelhaltiger Organosiliziumverbindungen in Kombination mit Mischungen, die Kautschukpartikel enthalten, gelehrt, noch wird der Einsatz schwefelfreier Organsilane in Kombination mit Kautschukmischungen gelehrt. Auch die Verwendung von Isocyanatosilanen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Kautschukcompounds, die vernetzte Kautschukpartikel enthalten, wird nicht gelehrt.

10

Außerdem ist die Verwendung von Diisocyanaten für die Vulkanisation mit Naturkautschuk beschrieben bei O. Bayer, Angewandte Chemie, Ausgabe A, 59. Jahrgang, Nr. 9, S. 257-288, September 1947. Die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Vulkanisate sind aber nicht zufriedenstellend. Darüberhinaus hafteten die Vulkanisate sehr stark an den Metallteilen der Vulkanisierformen. Die Verwendung von Isocyanatosilanen für die Vulkanisation von Kautschukcompounds, die Kautschukgele als Füllstoffe enthalten, wird von O. Bayer nicht gelehrt.

15

Es bestand daher die Aufgabe, das mechanische Wertenniveau (Produkt aus Spannungswert bei 300 % Dehnung und Bruchdehnung) sowie den Abriebwiderstand (DIN-Abrieb) mikrogelhaltiger Kautschukvulkanisate zu verbessern, ohne die Differenz der Rückprallelastizitäten bei 70°C und 23°C zu verschlechtern.

20

Es wurde jetzt gefunden, dass durch den Zusatz von Isocyanatosilanen zu mikrogelhaltigen Kautschukmischungen die vorgenannten Ziele erreicht werden.

25

Gegenstand der Erfindung sind daher Kautschukmischungen enthaltend mindestens einen doppelbindungshaltigen Kautschuk (A), mindestens ein Mikrogel (B) und mindestens ein Isocyanatosilan (C), wobei der Anteil an doppelbindungshaltigen Kautschuk (A) 100 Gew.-Teile, der Anteil an Kautschukgel (B) 1 bis 150 Gew.-Teile, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-Teile, und der Anteil an Isocyanatosilan (C) 0,2 bis

20 Gew.-Teile, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-Teile beträgt, sowie weiteren Kau-
tschukhilfsmitteln und Füllstoffen.

Unter doppelbindungshaltigem Kautschuk (A) versteht man die Kautschuke, die nach
5 DIN/ISO 1629 als R-Kautschuke bezeichnet werden. Diese Kautschuke haben in
der Hauptkette eine Doppelbindungen. Hierzu gehören z.B.:

NR:	Naturkautschuk
SBR:	Styrol/Butadienkautschuk
10 BR:	Polybutadienkautschuk
NBR:	Nitrilkautschuk
IIR:	Butylkautschuk
HNBR:	Hydrierter Nitrilkautschuk
SNBR:	Styrol/Butadien/Acrylnitril-Kautschuk
15 CR:	Polychloropren
XSBR:	carboxylierter Styrol/Butadien-Kautschuk
XNBR:	Carboxylierter Butadien/Acrylnitril-Kautschuk
ENR:	Epoxydierter Naturkautschuk
ESBR:	Epoxydierter Styrol/Butadien-Kautschuk

20 Unter doppelbindungshaltigen Kautschuken sollen aber auch Kautschuke verstanden
werden, die nach DIN/ISO 1629 M-Kautschuke sind und neben der gesättigten
Hauptkette Doppelbindungen in Seitenketten aufweisen. Hierzu gehört z.B. EPDM.

25 Bevorzugt werden eingesetzt: NR, BR, SBR, SNBR, IIR und EPDM.

Vernetzte Kautschukpartikel (B) auch bezeichnet als Kautschukgele oder Mikrogele
sind beispielsweise beschrieben in US-A 5 124 408, US-A 5 395 891, DE-A
19 726 729 sowie in der DE-Patentanmeldung 19 701 487.9. Bevorzugt sind Kau-
tschukgele mit funktionellen Gruppen mit azidem Wasserstoff, der mit Alkoxy-sila-

nen oder mit Isocyanaten reagiert. Bevorzugte funktionelle Gruppen sind Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Aminogruppen oder Amidogruppen.

5 Insbesondere kommen als Kautschukgele in Frage: BR-, NR-, NBR-, CR- und/oder SBR-Gele, die gegebenenfalls mit an der Oberfläche der Gele befindlichen Gruppen ausgerüstet sind und die in der Lage sind, mit den Isocyanatosilanen zu reagieren. Solche Gruppen sind beispielsweise die oben erwähnten funktionellen Gruppen.

10 Besonders vorteilhaft lässt sich ein Kautschukgel einsetzen, das hydroxylmodifiziert ist, wobei für die Hydroxylmodifikation die Acrylate und Methacrylate von Hydroxyethanol, Hydroxypropanol und Hydroxybutanol eingesetzt werden. Die Menge an Hydroxylierungsmittel beträgt 0,1 bis 50 phr bezogen auf das unmodifizierte Kautschukgel. Besonders bevorzugt sind 0,5 bis 20 phr. Besonders bevorzugt wird für die Hydroxylmodifikation Hydroxybutylacrylat in Mengen von 0,5 bis 20 phr eingesetzt.

15 Die Mikrogele besitzen Teilchendurchmesser von 5-1000 nm, bevorzugt 20-600 nm (DVN-Wert nach DIN 53206). Die Durchmesserangaben d_{10} , d_{50} und d_{90} bezeichnen charakteristische Durchmesser, bei denen jeweils 10, 50 bzw. 80 Gew.-Anteile der Probe einem Durchmesser besitzen, der kleiner als der entsprechende charakteristische Durchmesser ist.

Die Bestimmung der Teilchendurchmesser erfolgt mittels Ultrazentrifugation.

20 25 Aufgrund ihrer Vernetzung sind die Kautschukgele unlöslich und in geeigneten Quellmiteln wie Toluol quellbar. Der Gelgehalt der Kautschukgele liegt bei ≥ 80 Gew.%.

30 30 Die Quellungsindizes der Mikrogele (QI) in Toluol betragen 1 - 50, vorzugsweise 1 - 20.

Gelgehalt und Quellungsindex (QI) der Kautschukgele werden durch Extraktion der Probe mit Toluol bei Raumtemperatur bestimmt. Der Gelgehalt gibt den Gewichtsanteil in % des in Toluol bei Zentrifugation mit 20.000 Upm sedimentierenden und abtrennbaren Anteils an.

5

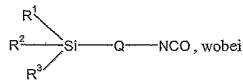
Der Quellungsindex wird aus dem Gewicht des lösungsmittelhaltigen Gels (nach Zentrifugation mit 20.000 Upm) und dem Gewicht des trockenen Gels berechnet:

$$QI = \frac{\text{Gewicht der mit Toluol gequollenen Probe (Nassgewicht)}}{\text{Gewicht der toluolfreien Probe (Trockengewicht)}}.$$

- 10 Zur Ermittlung von Gelgehalt und Quellungsindex lässt man 250 mg Gel in 25 ml Toluol 24 h unter Schütteln quellen. Das Gel wird abzentrifugiert und gewogen und anschließend bei 70°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nochmals gewogen.

- 15 Die Glastemperatur (Tg) der Kautschukgele liegt zwischen -70°C und +10°C. Sie wird mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) bestimmt (z. B. Kalorimeter Pyris DSC-7 der Fa. Perkin-Elmer). Für die Bestimmung von Tg werden 11,6±0,3 mg Substanz in Normalkapseln eingesetzt. Man führt zwei Aufheizungen von jeweils -100°C bis +150°C bei einer Heizrate von 20K/min und einer Abkühlrate von 320 K/min mit Stickstoffspülung durch. Die Glastemperaturen werden bei der 2. DSC-Aufheizung bestimmt.
- 20

Die Isocyanatosilane (C) haben folgende Grundstruktur:



25

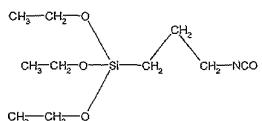
R¹, R² und R³ für Alkoxygruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 8 C-Atomen stehen, und gleich oder verschieden sein können und

Q eine Spacergruppe mit Strukturelementen auf der Basis von aliphatischen, heteroaliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen Kohlenstoffketten darstellt.

5

Bevorzugt steht R¹, R² und R³ für Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- und Butoxy-Gruppen und Q für Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexyl-Gruppen.

Das bevorzugte Isocyanatoalkoxysilan ist Gamma-Isocyanatopropyltriethoxysilan
10 der nachstehenden Formel:



Dieses Produkt ist z.B. unter der Bezeichnung Silquest® A-1310 Silane bei der
15 Firma Witco kommerziell verfügbar.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können zusätzliche weitere Komponenten wie Füllstoffe enthalten.

20 Besonders geeignete Füllstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen und -vulkanisate sind:

- Ruße. Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, Furnace- oder Gasrußverfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20-200 m²/g
25 wie z.B: SAF-ISAF-, IISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße.
- hochdisperse Kieselsäure, hergestellt z.B. durch Fällungen von Lösungen von Silikaten oder

Flammhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5-1000, vorzugsweise 20-400 m²/g (BET-Oberfläche) und Primärteilchengrößen von 5-400 nm. Die Kieselsäuren können ggf. auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba, Zn- und Ti Oxiden vorliegen.

5

- synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikat, wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat mit BET-Oberflächen von 20-400 m²/g und Primärteilchendurchmessern von 5-400 nm.

10

- natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäuren.
- Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid.

- Metallcarbonate, wie Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Zinkcarbonat.

15

- Metallsulfate, wie Calciumsulfat, Bariumsulfat.

- Metallhydroxide, wie Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid.

20

- Thermoplaste mit hohem Schmelzpunkt, wie trans-1,4-Polybutadien, syndiotaktisches 1,2-Polybutadien, Polybutylen- und Polyethylenterephthalat oder syndiotaktisches Polystyrol.

- Thermoplaste mit hoher Glasübergangstemperatur, wie Polyamide, Polyphenylensulfid, oder Polycarbonate.

- Kautschukgele auf Basis CR, BR, SBR oder auch aller anderen vorher beschriebenen Gelpartikel, die einen hohen Vernetzungsgrad besitzen, mit Teilchengröße von 5-1000 nm.

25

- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Fasern, Stränge oder Mikroglaskugeln).

30

- Thermoplastfasern (Polyamid, Polyester, Aramid).

Die genannten Füllstoffe können allein oder im Gemisch eingesetzt werden. Die 5 Menge der Füllstoffe beträgt üblicherweise 5 bis 200 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk. In einer besonders bevorzugten Ausführung des Verfahrens werden 10-100 Gewichtsteile Kautschukgel (B), zusammen mit 0,1-100 Gewichtsteilen Ruß und/oder 0,1-100 Gewichtsteilen hellen Füllstoffen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile unvernetzten Kautschuks eingesetzt. Wird ein Gemisch aus Ruß und hellen Füllstoffen eingesetzt, beträgt die Gesamtmenge maximal 100 Gew.-Teile.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können weitere Kautschukhilfsmittel 15 enthalten, wie Vernetzer, Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärme-stabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weich-macher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachs, Streckmittel, orga-nische Säuren, Verzögerer, Metalloxide, sowie Füllstoffaktivatoren, wie beispiels-weise Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol, Bis-(triethoxisilylpropyl)-Tetrasulfid oder anderen Hilfsmitteln, die in der Gummiindustrie bekannt sind.

20 Die genannten Kautschukhilfsmittel werden in üblichen Mengen, die sich u. a. nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen sind z.B. Mengen von 0,1-50 Gewichtsprozent, bezogen auf eingesetzte Mengen an Kautschuk (A).

25 Als weitere Hilfsmittel können Vernetzer wie Schwefel, Schwefel-spender, Peroxide oder Vernetzungsmittel, wie Diisopropenylbenzol, Divinylbenzol, Divinylether, Divinylsulfon, Diallylphtalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, 1,2-Polybuta-dien, N,N'-m-Phenylen-maleimid und/oder Triallytrimellitat verwendet werden. Darüber hinaus kommen in Betracht die Acrylate und Metacrylate von mehrwertigen, 30 vorzugsweise 2 bis 4-wertigen C₂ bis C₁₀ Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propandiol, 1,2-butandiol, Hexandiol, Polyethylenglykol mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 8 Oxy-

ethyleneinheiten, Neopentylglykol, Bisphenol-A, Glycerin, Trimethylpropan, Pentaerythrit, Sorbit mit ungesättigten Polyestern aus aliphatischen Di- und Polyolen sowie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure. Die Menge der Vernetzer oder Vernetzungsmittel beträgt im allgemeinen 1 bis 30 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Monomeren.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus Vulkanisationsbeschleuniger enthalten. Beispiele für geeignete Vulkanisationsbeschleuniger sind z.B. Mercaptobenzthiazole, -sulfenamide, Guanidine, Thiurame, Dithiocarbamate, Thioharnstoffe und Thiocarbonate. Die Vulkanisationsbeschleuniger, Vernetzer oder weitere Vernetzungsmittel, wie dimeres 2,4-Toluyliden-di-isocyanat (= Desmodur TT) oder 1,4-Bis-(2-hydroxyethoxy)benzol (= Vernetzer 30/10 der Rheinchemie) werden in Mengen von ca. 0,1 bis 40 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Menge an Kautschuk eingesetzt.

Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann bei Temperaturen von 100-250°C, bevorzugt 130-180°C, ggf. unter Druck von 10-200 bar, erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können auf verschiedene Arten hergestellt werden.

Zum einen ist selbstverständlich möglich, die festen Einzelkomponenten zu mischen. Dafür geeignete Aggregate sind beispielsweise Walze, Innermischer oder auch Mischextruder. Aber auch das Mischen durch Vereinigen der Latices der unvernetzten oder auch der vernetzten Kautschuke ist möglich. Isolierung der so hergestellten erfindungsgemäßen Mischung kann wie üblich, durch Eindampfen, Ausfällen oder Gefrierkoagulation (vgl. US-A-2,187,146) erfolgen. Durch Einmischen von Füllstoffen in die Latexmischung und anschließende Aufarbeitung können die erfindungsgemäßen Mischungen direkt als Kautschuk-/Füllstoff-Formulierung erhalten werden. Der Zusatz weiterer Mischungsbestandteile zur Kautschukmischung aus

doppelbindungshaltigem Kautschuk (A), Kautschukgel (B) und Isocyanatosilan (C) wie zusätzlichen Füllstoffen sowie ggf. Kautschukhilfsmitteln erfolgt in üblichen Mischaggregaten, Walzen, Innenmischer oder auch Mischextrudern. Die Mischtemperaturen liegen bei ca. 50-180°C.

5

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung vulkanisierter Formkörpern, z.B. für die Herstellung von Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Schuhsohlen, Dichtungsringen, Dämpfungs-elementen oder Membranen sowie für verschiedene Reifenbauteilen, wie Reifen-lauflächen, Sub-tread-Mischungen, Karkassen oder Seitenwandeinlagen für Reifen mit Notlauf-eigenschaften.

10

Beispiele**Herstellung der Kautschukgele**5 **Tabelle 1**

Gelbe-zeichnung	Polymer-typ	DCP ¹⁾ [phr]	HEMA ²⁾ [phr]	HBA ³⁾ [phr]	Gelge-halt [Gew.%]	QI ⁴⁾	Tg ⁵⁾ [°C]	Durchmesser [nm]		
								d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
Gel 1	BR	1,0	-	-	96,9	7,3	-68	102	122	136
Gel 2	SBR	1,5	3	-	97	5,9	-19	50	57	61
Gel 3	BR	1,5	3	-	97,3	5,9	-60	96	119	130
Gel 4	BR	1,5	-	3	97,1	6	-62	97	117	126

¹⁾ Dicumylperoxid²⁾ Hydroxyethylmethacrylat10 ³⁾ Hydroxybutylacrylat⁴⁾ Quellungsindex⁵⁾ Glastemperatur

15 Gel 1: Die Herstellung erfolgt wie in US 5395891 beschrieben, wobei für die Vernetzung mit Dicumylperoxid 1,0 phr (parts per one hundred parts of rubber) eingesetzt werden.

20 Gel 2: Die Herstellung erfolgt wie in der DE-Patentanmeldung Nr. 19919459.9, Gelbezeichnung I beschrieben, wobei für die Vernetzung 1,5 phr Dicumylperoxid eingesetzt wird (siehe 1a), „Vernetzung der in Latexform vorliegenden Kautschuke“). Die Propfung mit Hydroxyethylmethacrylat erfolgt wie in 1b), „Propfung der in Latexform vorliegenden Kautschuke“ beschrieben. Die Stabilisierung und Aufarbeitung

des hydroxylmodifizierten Mikrogels erfolgt wie unter Punkt 1c) „Stabilisierung und Aufarbeitung der hydroxylmodifizierten Mikrogele“ beschrieben.

5 Gel 3: Die Polymerisation des BR-Ausgangslatex erfolgt wie in US 5395891 beschrieben. Die Vernetzung mit DCP, die Pfropfung mit HEMA und die Aufarbeitung sind in obiger DE-Anmeldung beschrieben.

10 Gel 4: Die Herstellung von Gel 4 erfolgt in Analogie zu Gel 3, wobei für die Hydroxylmodifikation anstelle von Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Hydroxybutylacrylat (HBA) eingesetzt wird.

Compoundherstellung, Vulkanisation und Eigenschaften der Vulkanisate

15 In der 1. Mischungsserie wird der erfundungsgemäße Effekt bei einem unmodifizierten BR-Gel (Gel 1) und bei einem HEMA-modifizierten SBR-Kautschukgel (Gel 2) demonstriert:

Hierzu werden die Mischungskomponenten gemäß nachfolgender Rezepturen auf der Walze in der angegebenen Reihenfolge gemischt:

20

Tabelle 2

Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
Naturkautschuk ¹⁾	100	100	100	100	100
Gel 1	60	60			
Gel 2			30	30	30
Stearinsäure	3	3	3	3	3
Zinkoxid	3	3	3	3	3
Licht/Ozonschutzwachs ²⁾	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenyldiamin ³⁾	1	1	1	1	1
2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin ⁴⁾	1	1	1	1	1

Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
Naphthenisches Prozessöl ⁵⁾	3	3	3	3	3
Schwefel	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6

¹⁾ TSR 5, Defo 700²⁾ Antiflux ® 654 der Rheinchemie³⁾ Vulkanox® 4010 NA der Bayer AG⁴⁾ Vulkanox® HS der Bayer AG⁵⁾ Enerthene® 1849-1 der BP

Nach dem Abkühlen der Mischungen auf Raumtemperatur (1tägige Lagerung bei Raumtemperatur) werden Vulkacit® NZ und Silquest® A-1310 Silane auf der Walze

5 zugemischt.

Tabelle 3

Mischungs-Nr.	1	2	3	4	5
N-tert. Butyl-2-benzthiaziylsulfenamid ⁶⁾	2	2	2	2	2
Gamma-Isocyanatopropyltriethoxysilan ⁷⁾	0	5	0	5	10

⁶⁾ Vulkacit® NZ der Bayer AG⁷⁾ Silquest® A-1310 Silane der Firma Witco

10

Das Vulkanisationsverhalten der Mischungen wird im Rheometer bei 160°C nach DIN 53 529 untersucht. Auf diese Weise werden charakteristische Daten wie F_a , F_{max} , $F_{max}-F_a$, t_{10} , t_{80} und t_{90} bestimmt.

Tabelle 4

Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
F _a [dNM]	0,80	1,13	0,38	0,32	0,32
F _{max} - F _a [dNM]	12,32	15,98	10,42	13,69	16,2
F _{min} [dNM]	0,80	1,13	0,38	0,32	0,32
F _{max-Fmin} [dNM]	12,32	15,98	10,42	13,69	16,2
t ₁₀ [min.]	5,77	2,37	4,48	3,14	2,57
t ₈₀ [min.]	8,21	8,40	6,74	6,2	5,88
t ₉₀ [min.]	9,88	10,18	8,58	7,97	8,48

Nach DIN 53 529, Teil 3 bedeuten:

- 5 F_a: Vulkameteranzeige im Minimum der Vernetzungsisotherme
 F_{max}: Maximum der Vulkameteranzeige
 t₁₀: Zeit, bei der 10% des Umsatzes erreicht sind
 t₈₀: Zeit, bei der 80% des Umsatzes erreicht sind
 t₉₀: Zeit, bei der 90% des Umsatzes erreicht sind

10

Die Mischungen werden in der Presse bei 160°C vulkanisiert.

Tabelle 5

Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
Vulkanisationszeit [min]	20	20	20	20	20

15

Auf der Basis o.g. Compounds werden folgende Prüfergebnisse erhalten:

Tabelle 6

Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
Zugfestigkeit [MPa]	16,9	14,7	27,3	27,4	24,5
Bruchdehnung (D) [%]	475	370	605	560	495
Spannungswert/50 % Dehnung [MPa]	0,9	1,3	1,0	1,8	2,1
Spannungswert/100 % Dehnung [MPa]	1,5	2,4	1,5	2,8	3,5
Spannungswert/200 % Dehnung [MPa]	3,4	4,9	2,7	4,9	6,1
Spannungswert bei 300 % Dehnung (S_{300}) [MPa]	7,3	9,8	4,9	8,0	9,8
Härte Shore A, 23 °C	55	61	54	60	61
Härte Shore A, 70 °C	52	60	50	57	58
Rückprallelastizität, 23 °C [%]	54	58	46	47	47
Rückprallelastizität, 70 °C [%]	67	71	67	68	68
Abrieb/60 DIN 53516 [mm³]	201	173	160	103	161
Goodrich-Flexometer (100°C); Erwärmung [°C]	7,9	6,0			
$\tan \delta$	0,079	0,095			
$S_{300} \times D$	3468	3626	2965	4480	4851

5

Ergebnis: In der 1. Mischungsserie wird gezeigt, dass durch den Einsatz von γ -Isocyanatopropyltriethoxysilan sowohl bei einem nicht hydroxylmodifizierten BR-Gel (Gel 1) als auch bei einem hydroxylmodifizierten SBR-Gel (Gel 2) eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ($S_{300} \times D$) erzielt wird.

10

In der 2. Mischungsserie wird der erfundungsgemäße Effekt bei zwei hydroxylgruppenhaltigen BR-Kautschukgelen demonstriert, wobei Gel 3 mit HEMA und Gel 4 mit HBA modifiziert ist.

15

Hierzu werden die Mischungskomponenten gemäß nachfolgender Rezepturen auf der Walze in der angegebenen Reihenfolge gemischt:

Tabelle 8

Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
Naturkautschuk ¹⁾	100	100	100	100	100
Gel 3	60	60			
Gel 4			60	60	60
Stearinsäure	3	3	3	3	3
Zinkoxid	3	3	3	3	3
Licht/Ozonschutzwachs ²⁾	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylen diamin ³⁾	1	1	1	1	1
2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin ⁴⁾	1	1	1	1	1
Naphthenisches Prozessöl ⁵⁾	3	3	3	3	3
Schwefel	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6

¹⁾ TSR 5, Defo 700²⁾ Antilux® 654 der Rheinchemie³⁾ Vulkanox® 4010 NA der Bayer AG⁴⁾ Vulkanox® HS der Bayer AG⁵⁾ Enerthene® 1849-1 der BP

5

Nach dem Abkühlen der Mischungen auf Raumtemperatur (1tägige Lagerung bei Raumtemperatur) werden Vulkacit® NZ und Silquest® A-1310 Silane auf der Walze zugemischt.

Tabelle 9

Mischungs-Nr.	1	2	3	4	5
N-tert. Butyl-2-benzthiazylsulfenamid ⁶⁾	2	2	2	2	2
Gamma-Isocyanatopropyltriethoxysilan ⁷⁾	0	5	0	3	5

⁶⁾ Vulkacit® NZ der Bayer AG⁷⁾ Silquest® A-1310 Silane der Firma Witco

- 5 Das Vulkanisationsverhalten der Mischungen wird im Rhometer bei 160°C untersucht. Auf diese Weise werden charakteristische Daten wie F_{min} , F_{max} - F_{min} , t_{10} , t_{80} und t_{90} bestimmt.:

Tabelle 10

10

Mischungs-NR.:	1	2	3	4	5
F_{min} [dNm]	0,80	1,13	0,90	0,67	0,98
$F_{max}-F_{min}$ [dNm]	12,32	15,98	12,28	14,53	15,08
t_{10} [min.]	5,77	2,37	5,82	3,57	3,15
t_{80} [min.]	8,21	8,40	8,09	7,93	7,27
t_{90} [min.]	9,88	10,18	9,63	9,53	7,91

Die Mischungen werden in der Presse bei 160°C vulkanisiert.

Tabelle 11

15

Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
Vulkanisationszeit [min]	20	20	20	20	20

Auf der Basis o.g. Compounds werden folgende Prüfergebnisse erhalten:

Tabelle 12

Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
Zugfestigkeit [MPa]	16,9	14,7	20,0	21,0	18,9
Bruchdehnung (D) [%]	475	370	510	510	465
Spannungswert/50 % Dehnung [MPa]	0,9	1,3	0,9	1,2	1,2
Spannungswert/100 % Dehnung [MPa]	1,5	2,4	1,5	2,1	2,2
Spannungswert/200 % Dehnung [MPa]	3,4	4,9	3,6	4,2	4,4
Spannungswert/300 % Dehnung (S_{300}) [MPa]	7,3	9,8	7,7	8,4	8,8
Härte Shore A, 23 °C	55	61	54	58	59
Härte Shore A, 70 °C	52	60	53	57	58
Rückprallelastizität, 23 °C [%]	54	58	54	56	57
Rückprallelastizität, 70 °C [%]	67	71	67	69	71
Abrieb/60 DIN 53516 [mm³]	201	173	192	166	179
Goodrich-Flexometer (100°C); Erwärmung [°C]	7,9	6,0	7,5	7,5	5,3
$\tan \delta$	0,079	0,095	0,083	0,094	0,088
$S_{300} \times D$	3468	3626	3927	4284	4092

In der 2. Mischungsserie wird die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften
 5 (S₃₀₀ x D) durch den Einsatz von γ-Isocyanatopropyltriethoxysilan bei zwei hydroxylgruppenhaltigen BR-Kautschukgelen demonstriert, wobei mit dem hydroxybutylacrylat-(HBA)-modifizierten BR-Gel 4 größere Effekte als bei dem mit hydroxethylmethacrylat-(HEMA)-modifizierten BR-Gel 3 erzielt werden.

Patentansprüche

1. Kautschukmischungen enthaltend mindestens einen doppelbindungshaltigen Kautschuk (A), mindestens ein Mikrogel (B) und mindestens ein Isocyanatosilan (C), wobei der Anteil an doppelbindungshaltigem Kautschuk (A) 100 Gew.-Teile, der Anteil an Kautschukgel (B) 1 bis 150 Gew.-Teile, und der Anteil an Isocyanatosilan (C) bei 0,2 bis 20 Gew.-Teile beträgt, sowie gegebenenfalls Kautschukhilfsmitteln und Füllstoffen.
- 10 2. Kautschukmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man NR, BR, SBR, SNBR, IIR und EPDM als doppelbindungshaltige Kautschuke (A) einsetzt.
- 15 3. Kautschukmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kautschukgele BR-, NR-, NBR-, CR- oder SBR-Kautschukgele einsetzt, die gegebenenfalls mit oberflächenständigen Gruppen modifiziert sind, die mit Isocyanatosilanen (C) reagieren können.
- 20 4. Kautschukmischungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Kautschukgele solche eingesetzt werden, die mit Hydroxybutylacrylat modifiziert sind.
- 25 5. Kautschukmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Isocyanatosilan γ -Isocyanatopropyltriethoxysilan einsetzt.
6. Verwendung der Kautschukmischungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von vulkanisierten Kautschukformkörpern, insbesondere zur Herstellung von Reifenbauteilen.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Februar 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/12389 A3

(51) Internationale Patentklassifikation*: **C09D 127/00**,
C08L 7/00, 9/00, 21/00, C08K 5/5465, 5/544

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08585

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Juli 2001 (25.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 38 438,9 8. August 2000 (08.08.2000) DE

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 18. April 2002

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist, Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **OBRECHT, Werner**
[DE/DE]; Beethovenstrasse 4, 47447 Moers (DE);
MEZGER, Martin [DE/DE]; Benninghausen 55,
51399 Burscheid (DE). **SUMNER, Anthony** [GB/DE];
Dreisamweg 48, 51061 Köln (DE).

— insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopf-
bogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,



WO 02/12389 A3

(54) Title: RUBBER BLENDS CONTAINING ISOCYANATOSILANE AND MICROGEL.

(54) Bezeichnung: ISOCYANATOSILAN- UND MIKROGEL-HALTIGE KAUTSCHKUMMISCHUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to rubber blends, which contain microgels and isocyanatosilanes, and to vulcanizates produced therefrom. By adding the isocyanatosilanes, the mechanical properties of the vulcanizates, especially the expansion properties and wear resistance, are improved without reducing the difference of the rebound elasticities at 70 °C and 23 °C.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Kautschukmischungen, die Mikrogel- und Isocyanatosilane enthalten und daraus hergestellte Vulkanisate. Durch den Zusatz der Isocyanatosilane werden die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate, insbesondere die Dehnungseigenschaften und der Abriebwiderstand verbessert, ohne dass die Differenz der Rückprallelastizitäten bei 70 °C und 23 °C reduziert wird.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT																				
		Inter-national Application No PCT/EP 01/08585																		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D127/00 C08L7/00 C08L9/00 C08L21/00 C08K5/5465 C08K5/544																				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D C08L C08K																				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">YOKOHAMA RUBBER CO LTD: "WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB", WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB, VOL. 1993, NR. 12 XP002164474 page 1</td> <td style="padding: 2px;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X, P</td> <td style="padding: 2px;">EP 1 063 259 A (BAYER AG) 27 December 2000 (2000-12-27) page 3-5; claims 1-5</td> <td style="padding: 2px;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X, Y</td> <td style="padding: 2px;">US 5 753 732 A (EVANS THEODORE AUGUSTUS ET AL) 19 May 1998 (1998-05-19) column 2, line 1-54 -column 4-6; claims 1-13; example 3</td> <td style="padding: 2px;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 5 811 479 A (LABAUZE GERARD) 22 September 1998 (1998-09-22) column 2; claims 1-17; example 3</td> <td style="padding: 2px;">1-6</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="padding: 2px;">-/-</td> <td style="padding: 2px;">-/-</td> </tr> </tbody> </table>			Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	YOKOHAMA RUBBER CO LTD: "WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB", WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB, VOL. 1993, NR. 12 XP002164474 page 1	1-6	X, P	EP 1 063 259 A (BAYER AG) 27 December 2000 (2000-12-27) page 3-5; claims 1-5	1-6	X, Y	US 5 753 732 A (EVANS THEODORE AUGUSTUS ET AL) 19 May 1998 (1998-05-19) column 2, line 1-54 -column 4-6; claims 1-13; example 3	1-6	X	US 5 811 479 A (LABAUZE GERARD) 22 September 1998 (1998-09-22) column 2; claims 1-17; example 3	1-6		-/-	-/-
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	YOKOHAMA RUBBER CO LTD: "WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB", WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB, VOL. 1993, NR. 12 XP002164474 page 1	1-6																		
X, P	EP 1 063 259 A (BAYER AG) 27 December 2000 (2000-12-27) page 3-5; claims 1-5	1-6																		
X, Y	US 5 753 732 A (EVANS THEODORE AUGUSTUS ET AL) 19 May 1998 (1998-05-19) column 2, line 1-54 -column 4-6; claims 1-13; example 3	1-6																		
X	US 5 811 479 A (LABAUZE GERARD) 22 September 1998 (1998-09-22) column 2; claims 1-17; example 3	1-6																		
	-/-	-/-																		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.																				
<small>* Special categories of cited documents</small> <ul style="list-style-type: none"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority (claims) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed <small>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</small> <small>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</small> <small>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or involve an inventive step even when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</small> <small>*F* document member of the same patent family</small>																				
Date of the actual completion of the international search 11 February 2002		Date of mailing of the international search report 18/02/2002																		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5036 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-3040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Boonen, J																		

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/08585
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category -	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 854 171 A (BAYER AG) 22 July 1998 (1998-07-22) page 3, line 3-11; claims 1-6; examples 4,6 -----	1-6
1		

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				International Application No. PCT/EP 01/08585	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
EP 1063259	A 27-12-2000	EP 1063259 A1 JP 2001031798 A		27-12-2000 06-02-2001	
US 5753732	A 19-05-1998	EP 0863147 A2		09-09-1998	
US 5811479	A 22-09-1998	FR 2744127 A1 AT 201036 T AU 724825 B2 AU 1233397 A BR 9700774 A CA 2195990 A1 DE 69704724 D1 DE 69704724 T2 EP 0786493 A1 ES 2156621 T3 JP 9208749 A		01-08-1997 15-05-2001 28-09-2000 31-07-1997 06-10-1998 27-07-1997 13-06-2001 29-11-2001 30-07-1997 01-07-2001 12-08-1997	
EP 0854171	A 22-07-1998	DE 19701489 A1 CA 2226804 A1 EP 0854171 A1 JP 10204225 A US 6184296 B1		23-07-1998 17-07-1998 22-07-1998 04-08-1998 06-02-2001	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/08585

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7 C09D127/00 C08L7/00 C08L9/00 C08L21/00 C08K5/5465 C08K5/544		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 7 C09D C08L C08K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, sowie diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ¹	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bdr. Anspruch Nr.
X	YOKOHAMA RUBBER CO LTD: "WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB", WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB, VOL. 1993, NR. 12 XP002164474 Seite 1 ---	1-6
X,P	EP 1 063 259 A (BAYER AG) 27. Dezember 2000 (2000-12-27) Seite 3-5; Ansprüche 1-5 ---	1-6
X,Y	US 5 753 732 A (EVANS THEODORE AUGUSTUS ET AL) 19. Mai 1998 (1998-05-19) Spalte 2, Zeile 1-54 -Spalte 4-6; Ansprüche 1-13; Beispiel 3 ---	1-6
X	US 5 811 479 A (LABAUZE GERARD) 22. September 1998 (1998-09-22) Spalte 2; Ansprüche 1-17; Beispiel 3 ---	1-6 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber kein Prioritätsanspruch zweitgehoben anzusehen ist *E* Einem Dokument, das jedoch erst ein Jahr nach dem internationalem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die gezeigt hat, dass ein Prioritätsanspruch zweitgehoben erschienen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Rechenergebnis benannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen Grundeinheitlich benannten Dokument ausgeht *O* Veröffentlichung, die auf eine andere Veröffentlichung Bezug nimmt *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalem Anmeldedatum oder dem internationalen Veröffentlichungsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollektiv konform ist, sondern die Erfindung zugunreigenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben wird *V* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *8* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschiedsdatum des internationalen Recherchenberichts	
11. Februar 2002	18/02/2002	
Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax. (+31-70) 340-5016	Bevollmächtigter Bediensteter Boonen, J	

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Biel 25.4.1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/08585

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bdr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 854 171 A (BAYER AG) 22. Juli 1998 (1998-07-22) Seite 3, Zeile 3-11; Ansprüche 1-6; Beispiele 4,6 -----	1-6

1

Formblatt PCT/SA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT				Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/08585	
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören					
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP 1063259	A 27-12-2000	EP 1063259 A1 JP 2001031798 A		27-12-2000 06-02-2001	
US 5753732	A 19-05-1998	EP 0863147 A2		09-09-1998	
US 5811479	A 22-09-1998	FR 2744127 A1 AT 201036 T AU 724825 B2 AU 1233397 A BR 9700774 A CA 2195990 A1 DE 69704724 D1 DE 69704724 T2 EP 0786493 A1 ES 2156621 T3 JP 9208749 A		01-08-1997 15-05-2001 28-09-2000 31-07-1997 06-10-1998 27-07-1997 13-06-2001 29-11-2001 30-07-1997 01-07-2001 12-08-1997	
EP 0854171	A 22-07-1998	DE 19701489 A1 CA 2226804 A1 EP 0854171 A1 JP 10204225 A US 6184296 B1		23-07-1998 17-07-1998 22-07-1998 04-08-1998 06-02-2001	

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・AINZEL

(72)発明者 ヴェルナー オプレヒト

ドイツ連邦共和国 メールス ベートーヴェンシュトラーセ 4

(72)発明者 マーティン メツガー

ドイツ連邦共和国 ブルシャイト ベニングハウゼン 55

(72)発明者 アンソニー サムナー

イギリス国 サウス ハンプトン ハイザ ハイザ マリーナ ビレッジ ホワイト ヘザー コート 17

F ターム(参考) 4J002 AC01W AC01X AC03W AC03X AC07W AC07X AC08W AC09X BB15W BB18W
BC033 BL013 CF063 CG003 CL003 CN013 DA037 DE077 DE087 DE107
DE147 DE237 DE247 DG047 DG057 DJ007 DJ017 DL007 EX076 FA043
FA047 FD013 FD017 FD146 FD150 GN01