(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
10. Juli 2014 (10.07.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/106582 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08K 3/36 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01) *C08K 5/44* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/077169

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Dezember 2013 (18.12.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2013 100 008.8
2. Januar 2013 (02.01.2013) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und
(71) Anmelder *(nur für US)*: **HOFFMANN-JACOBSEN, Kerstin** [DE/DE]; Elbingerstr. 5, 40670 Meerbusch (DE). **DE RISI, Francesca** [IT/DE]; Friesenstr. 57, 30161 Hannover (DE). **LASCHET, Marc** [DE/DE]; Podbielskistr. 3, 30163 Hannover (DE). **MÜLLER, Norbert** [DE/DE]; Willi-Lochte-Weg 7, 29336 Nienhagen (DE). **RECKER, Carla** [DE/DE]; Blumenhagenstr. 13, 30167 Hannover (DE). **SCHWEKENDIEK, Kirsten** [DE/DE]; Seminarstr. 7, 64625 Bensheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2014/106582 A1

(54) **Title**: RUBBER MIXTURE

(54) **Bezeichnung** : KAUTSCHUKMISCHUNG

(57) **Abstract**: The invention relates to a rubber mixture, in particular for vehicle air-inflated tires, seatbelts, belts and hoses. Said rubber mixture contains the following components: at least one diene rubber and at least one silcic acid and at least one oligo-(n-(n'-trialkoxysilyl-alkyl)cycloalkane-n",n'"-diyl)bis-oligosulphide and/or at least one oligo-(n-(n'-trialkoxysilyl-alkyl)cycloalkane-n"-yl)oligosulphide as a first silane, wherein n, n', n", n'" can have, independently from each other, values of between 1 and 10, and at least one additional silane and additional additives.

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft eine Kautschukmischung, insbesondere für Fahrzeugluftreifen, Gurte, Riemen und Schläuche. Die Kautschukmischung enthält folgende Bestandteile: wenigstens einen Dienkautschuk und wenigstens eine Kieselsäure und wenigstens ein Oligo-(n-(n'-Trialkoxysilyl-alkyl)cycloalkan-n",n'"-diyl)bis-oligosulfid und/oder wenigstens ein Oligo-(n-(n'-Trialkoxysilyl-alkyl)cycloalkan-n"-yl)oligosulfid als erstes Silan, wobei n, n', n", n'" unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 10 annehmen können, und wenigstens ein weiteres Silan und weitere Zusatzstoffe.

Beschreibung

Kautschukmischung

Die Erfindung betrifft eine Kautschukmischung, insbesondere für Fahrzeugluftreifen, Gurte, Riemen und Schläuche.

Die Kautschukzusammensetzung des Laufstreifens bestimmt in hohem Maße die Fahreigenschaften eines Reifens, insbesondere eines Fahrzeugluftreifens. Ebenso sind die Kautschukmischungen, die in Riemen, Schläuchen und Gurten Verwendung vor allem in den mechanisch stark belasteten Stellen finden, für Stabilität und Langlebigkeit dieser Gummiartikel im Wesentlichen verantwortlich. Daher werden an diese Kautschukmischungen für Fahrzeugluftreifen, Gurte, Riemen und Schläuche sehr hohe Anforderungen gestellt.
Durch den teilweisen oder vollständigen Ersatz des Füllstoffes Ruß durch Kieselsäure in Kautschukmischungen wurden z.B. die Fahreigenschaften eines Reifens in den vergangenen Jahren insgesamt auf ein höheres Niveau gebracht. Die bekannten Zielkonflikte der sich gegensätzlich verhaltenden Reifeneigenschaften, bestehen allerdings auch bei kieselsäurehaltigen Laufstreifenmischungen weiterhin. So zieht eine Verbesserung des Nassgriffs und des Trockenbremsens weiterhin in der Regel eine Verschlechterung des Rollwiderstandes und des Abriebverhaltens nach sich. Diese Eigenschaften sind auch bei technischen Gummiartikeln, wie Gurte, Riemen und Schläuche, ein wichtiges Qualitätskriterium.

Um diese Zielkonflikte zu lösen, sind schon vielfältige Ansätze verfolgt worden. So hat man beispielsweise unterschiedlichste, auch modifizierte, Polymere, Weichmacher und hochdisperse Füllstoffe für Kautschukmischungen eingesetzt und man hat versucht, die Vulkanisateigenschaften durch Modifikation der Mischungsherstellung zu beeinflussen.

In kieselsäurehaltigen Kautschukmischungen werden Organosilane eingesetzt, um die Kieselsäure zu hydrophobieren und die Verbindung zwischen Füllstoff und Polymer herzustellen. Polysulfidische Organosilane werden an das Polymer gebunden.

Verschiedene Silane haben dabei allerdings unterschiedlichen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Kautschukmischung. So ist beispielsweise aus WO2008083242A1 bekannt, dass die dort beschriebenen „silated core polysulfides" (SCP), d.h. Silane mit cyclischen Einheiten, zwar das Abriebverhalten verbessern, gleichzeitig aber keinen Einfluss auf das Rollwiderstandsverhalten haben. Im Vergleich zu den klassischen multimeren Schwefelsilanen, wie beispielsweise Bis(triethoxysilylpropyl)-disulfid (TESPD) und Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT), verbessern monomere Silane, wie beispielsweise Mercaptosilane, zwar das Rollwiderstandsverhalten, gehen jedoch mit einer stark verschlechterten Prozessierbarkeit sowie verringertem Nassgriffverhalten und stärkerem Abriebsverlust einher. Geschützte Mercaptosilane, d.h. Mercaptosilane bei denen die Mercaptogruppe geblockt wird, verbessern den Rollwiderstand lediglich leicht auf Kosten des Nassgriffs und des Abriebs, wobei allerdings die Steifigkeit, d.h. das Handlingpotential, sinkt. In US 7,592,384B2 oder US 2010/019665A1 werden beispielsweise Blends aus zwei oder mehr Silanen eingesetzt um die Vor- und Nachteile der einzelnen Silane auszubalancieren. So wird zum Beispiel in US 2010/019885A1 ein synergistischer Effekt bei der Verwendung von blockierten und freien Mercaptosilanen beschrieben, wobei dieser Effekt wahrscheinlich auf den variierenden Anteil an Guanidinbeschleuniger zurückzuführen ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, eine Kautschukmischung, welche insbesondere Kieselsäure als Füllstoff enthält, bereitzustellen, die ein deutlich verbessertes Rollwiderstandsverhalten zeigt, während gleichzeitig das Nassgriffverhalten auf gleichem Niveau verbleibt. Dadurch wird der Zielkonflikt zwischen Rollwiderstand versus Nassgriff gelöst oder zumindest entschärft. Gleichzeitig soll ebenso der Abrieb und / oder die weiteren physikalischen Eigenschaften auf gleichem oder verbessertem Niveau verbleiben.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Bereitstellung einer Kautschukmischung, die wenigstens einen Dienkautschuk und wenigstens eine Kieselsäure und wenigstens ein Oligo-(n-(n'-Trialkoxysilyl-alkyl)cycloalkan-n",n'"-diyl)bis-oligosulfid und / oder wenigstens ein Oligo-(n-(n'-Trialkoxysilyl-alkyl)cycloalkan-n"-yl)oligosulfid als erstes

Silan, wobei n, n', n'' und n''' unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 10 annehmen können, und wenigstens ein weiteres Silan enthält.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine derartige Kautschukmischung ein optimiertes Rollwiderstandsverhalten aufweist, ohne das Nassgriffverhalten negativ zu beeinflussen. Überraschenderweise zeigt sich hierbei ein positiver Einfluss auf das Abriebverhalten.

Die Kautschukmischung enthält zumindest einen Dienkautschuk.
Vorzugsweise ist dieser ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus natürlichem Polyisopren und / oder synthetischem Polyisopren und / oder Butadien-Kautschuk und / oder Styrolbutadienkautschuk und / oder lösungspolymerisierter Styrolbutadienkautschuk und / oder emulsionspolymerisierter Styrolbutadienkautschuk, wobei besonders gute Eigenschaften bei der Verwendung wenigstens eines natürlichen Polyisoprens erzielt werden.
Der lösungspolymerisierte Styrolbutadienkautschuk kann in einer besonderen Ausführungsform hydriert sein und / oder mit Hydroxylgruppen und / oder Epoxygruppen und / oder Siloxangruppen und / oder Aminogruppen und / oder Aminosiloxan und / oder Carboxylgruppen und / oder Phtalocyaningruppen modifiziert sein. Es kommen aber auch weitere, der fachkundigen Person bekannte, Modifizierungen, auch als Funktionalisierungen bezeichnet, in Frage
Der Dienkautschuk wird bevorzugt in Mengen von 10 bis 100 phr, besonders bevorzugt in Mengen von 30 bis 100 phr, ganz besonders bevorzugt in Mengen von 50 bis 100 phr verwendet.
Besonders gute Eigenschaften hinsichtlich des Rollwiderstandsverhaltens zeigen sich, wenn die Kautschukmischung wenigstens 5 phr, bevorzugt 5 bis 50 phr, besonders bevorzugt 5 bis 30 phr, wenigstens eines natürlichen und / oder synthetischen Polyisoprens enthält.

In der Kautschukmischung können aber auch noch weitere polare oder unpolare Kautschuke enthalten sein, wie beispielsweise Flüssigkautschuke und / oder Halobutylkautschuk und / oder Polynorbornen und / oder Isopren-Isobutylen-

Copolymer und / oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk und / oder Nitrilkautschuk und / oder Chloroprenkautschuk und / oder Acrylat-Kautschuk und / oder Fluorkautschuk und / oder Silikon-Kautschuk und / oder Polysulfidkautschuk und / oder Epichlorhydrinkautschuk und / oder Styrol-Isopren-Butadien-Terpolymer und / oder hydrierter Acrylnitrilbutadienkautschuk und / oder Isopren-Butadien-Copolymer und / oder hydrierter Styrolbutadienkautschuk.

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

Der weitere Kautschuk kann bevorzugt in Mengen von 0 bis 20 phr, besonders in Mengen von 0 bis 10 phr verwendet werden.

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

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält wenigstens eine Kieselsäure, welche oft auch als heller Füllstoff bezeichnet wird.

Die in der Kautschukindustrie eingesetzten Kieselsäuren sind in der Regel gefällte Kieselsäuren, die insbesondere nach ihrer Oberfläche charakterisiert werden. Zur Charakterisierung werden dabei die Stickstoff-Oberfläche (BET) gemäß DIN 66131 und DIN 66132 als Maß für die innere und äußere Füllstoffoberfläche in m^2/g und die CTAB-Oberfläche gemäß ASTM D 3765 als Maß für die äußere Oberfläche, die oftmals als die kautschukwirksame Oberfläche angesehen wird, in m^2/g angegeben. Erfindungsgemäß werden Kieselsäuren mit einer Stickstoff-Oberfläche größer oder gleich 50 m^2/g, bevorzugt zwischen 50 und 320 m^2/g, besonders bevorzugt zwischen

100 und 250 m^2/g, und einer CTAB-Oberfläche zwischen 50 und 300 m^2/g , bevorzugt zwischen 50 und 250 m^2/g und besonders bevorzugt zwischen 80 und 250 m^2/g, eingesetzt.
Besonders gute Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn die CTAB-Oberfläche der Kieselsäure zwischen 150 und 250 m^2/g beträgt.
Die Menge der Kieselsäure beträgt bevorzugt 1 bis 300 phr, besonders bevorzugt 5 bis 250 phr und ganz besonders bevorzugt 10 bis 200 phr.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung kann des Weiteren zumindest einen dunklen Füllstoff enthalten. Die Gesamtmenge an Füllstoff kann somit nur aus hellem Füllstoff oder aus einer Kombination von hellen und dunklen Füllstoffen bestehen.

Der Ruß wird in einer bevorzugten Ausführungsform in Mengen von 0 bis 100 phr, besonders bevorzugt in Mengen von 0 bis 80 phr, ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0 bis 60 phr, bevorzugt wenigstens aber in Mengen von 0,1 phr, besonders bevorzugt wenigstens aber in Mengen von 0,5 phr, eingesetzt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat der Ruß eine Iodzahl, gemäß ASTM D 1510, die auch als Iodabsorptionszahl bezeichnet wird, größer oder gleich 20 g/kg, bevorzugt größer oder gleich 35 g/kg, besonders bevorzugt größer oder gleich 50 g/kg, ganz besonders bevorzugt größer oder gleich 75 g/kg und eine DBP-Zahl größer oder gleich 60 cm^3 /100g, bevorzugt größer oder gleich 80 cm^3 /100g. Die DBP-Zahl gemäß ASTM D 2414 bestimmt das spezifische Absorptionsvolumen eines Rußes oder eines hellen Füllstoffes mittels Dibutylphthalat.

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

Erfindungswesentlich ist es, dass die Kautschukmischung wenigstens ein Oligo-(n-(n'-Trialkoxysilyl-alkyl)cycloalkan-n",n'"-diyl)bis-oligosulfid und / oder wenigstens ein Oligo-(n-(n'-Trialkoxysilyl-alkyl)cycloalkan-n"-yl)oligosulfidals ein erstes in der Kautschukmischung vorhandenes Silan und wenigstens ein weiteres und

von dem ersten verschiedenes Silan enthält. Nur dann zeigen sich die Vorteile des Abriebverhaltens ohne Nachteile im Rollwiderstandsverhalten.

Die Herstellung derartiger Oligo-(n-(n'-Trialkoxysilyl-alkyl)cycloalkan-n",n'"-diyl)bis-oligosulfide und / oder Oligo-(n-(n'-Trialkoxysilyl-alkyl)cycloalkan-n"-yl)oligosulfide wird beispielsweise insbesondere in EP4660661A1, aber auch in WO96/10604 A1, beschrieben.

n, n', n" und n'" können dabei unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 10 annehmen. Bevorzugt handelt es sich hierbei für n, n', n" und n'" um die ganzzahligen Werte 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10, besonders bevorzugt 1, 2, 3, und 4.

Bei den genannten Silanen handelt es sich um multimere Silane mit Dischwefelbrücken, welche eine Cyclohexyl-Abstandsgruppe (Cyclohexylspacer) besitzen. Im Folgenden werden diese Silane daher als Cyclohexylspacersilane bezeichnet.

Das Cyclohexylspacersilan wird bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 25 phf, besonders bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 20 phf, ganz besonders bevorzugt 3 bis 15 phf verwendet.

Die Mengenangabe bezieht sich hierbei auf die Gesamtmenge von Oligo-(n-(n'-Trialkoxysilyl-alkyl)cycloalkan-n",n'"-diyl)bis-oligosulfid und / oder Oligo-(n-(n'-Trialkoxysilyl-alkyl)cycloalkan-n"-yl)oligosulfid. Vorteilhaft ist es hierbei, wenn in der Kautschukmischung nur eines der beiden genannten Cyclohexylspacersilane als erstes Silan vorhanden ist.

Das weitere Silan wird in Mengen von 0,1 bis 20 phr, bevorzugt 0,1 bis 15 phr, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 phr verwendet. Als weiteres Silan können dabei alle der fachkundigen Person für die Verwendung in Kautschukmischungen bekannten Silane verwendet werden. Besonders zu erwähnen sind hierbei geblockte und freie Mercaptosilane und hierbei insbesondere solche, welche sich durch eine Reduzierung der leicht flüchtigen organischen Bestandteile auszeichnen, wie sie, beispielhaft für weitere Druckschriften, in DE 10 2005 057 801, WO99/09036, WO2002/048256 und WO2006/015010 zu finden sind. Diese sind beispielsweise unter den Handelsnamen NXT, NXT-Z und NXT Low V bei der Firma Momentive Performance Materials Inc oder unter den Handelsnamen Si263 und Si363 bei der Firma Evonik Degussa verfügbar. Ebenso besonders zu erwähnen sind schwefelhaltige Silane, wie bspw.

Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid (TESPD) und Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT) oder die in WO2008083242A1 beschriebenen SCP-Silane.
Kombinationen der genannten weiteren Silane sind in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung möglich.
Besonders gute Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn das Verhältnis von Cyclohexylspacersilan zu der Gesamtmenge weiterer Silane 1:5 bis 5:1 beträgt.

Es können in der Kautschukmischung 0,1 bis 150 phr, bevorzugt 1 bis 80 phr, besonders bevorzugt 10 bis 80 phr, ganz besonders bevorzugt 20 bis 60 phr, zumindest eines Weichmachers vorhanden sein. Dieser Weichmacher ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mineralölen und / oder synthetischen Weichmachern und / oder Fettsäuren und / oder Fettsäurederivaten und / oder Harzen und / oder Faktisse und / oder Glyceriden und / oder flüssigen Polymeren mit einem Molekulargewicht kleiner oder gleich 2000 g/mol und / oder Terpenen und / oder Saatenölen und / oder Biomass-To-Liquid-Ölen und / oder Rubber-To-Liquid-Ölen.

Weiterhin enthält die Kautschukmischung noch weitere Zusatzstoffe.
Weitere Zusatzstoffe beinhaltet im Wesentlichen das Vernetzungssystem (Vernetzer, Schwefelspender und / oder elementaren Schwefel, Beschleuniger und Verzögerer), Ozonschutzmittel, Alterungsschutzmittel, Mastikationshilfsmittel und weitere Aktivatoren.
Der Mengenanteil der Gesamtmenge an weiteren Zusatzstoffen beträgt 3 bis 150 phr, bevorzugt 3 bis 100 phr und besonders bevorzugt 5 bis 80 phr.

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

Temperatur der Vulkanisation und zur Verbesserung der Vulkanisateigenschaften kann die Kautschukmischung vulkanisationsbeeinflussende Substanzen wie Vulkanisationsbeschleuniger, Vulkanisationsverzögerer und Vulkanisationsaktivatoren, die in den obig beschriebenen Zusatzstoffen enthalten sind, enthalten.

Vorteilhaft ist es, wenn die erfindungsgemäße Kautschukmischung 0,1 bis 6 phr, bevorzugt 1 bis 5 phr, zumindest eines Vulkanisationsbeschleunigers enthält.
Der Vulkanisationsbeschleuniger ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Sulfenamidbeschleuniger und / oder Thiazolbeschleuniger und / oder Thiurambeschleuniger und / oder Mercaptobeschleuniger und / oder Dithiocarbamatbeschleuniger und /oder Aminbeschleuniger und / oder Dithiophosphate und / oder Thioharnstoffe, wobei Sulfenamidbeschleuniger bevorzugt sind.
Als Sulfenamidbeschleuniger findet bevorzugt Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfenamid (CBS) Verwendung.

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

Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zu Grunde, obig beschriebene Kautschukmischung, zur Herstellung von Reifen, insbesondere zur Herstellung des Laufstreifens eines Reifens und / oder einer Body-Mischung eines Reifens und zur Herstellung von Riemen, Gurten und Schläuchen zu verwenden.
Bei dem Reifen kann es sich um einen LKW-Reifen, einen PKW-Reifen oder um einen Zweiradreifen handeln. Bevorzugt ist allerdings die Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung in einem PKW-Reifen und zwar dort bevorzugt als Kautschukmischung für den Laufstreifen.

Als Body-Mischung eines Reifens werden im Wesentlichen die Kautschukmischungen für Seitenwand, Innenseele, Apex, Gürtel, Schulter, Gürtelprofil, Squeegee, Karkasse, Wulstverstärker und / oder Bandage bezeichnet.

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

Zur Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung in Schläuchen wird häufig eine peroxidische Vernetzung bevorzugt. Die Herstellung der Schläuche erfolgt zumeist analog dem im Handbuch der Kautschuktechnologie, Dr. Gupta Verlag, 2001, Kapitel 13.4 beschriebenen Verfahren.

Die Erfindung soll nun anhand von Vergleichs- und Ausführungsbeispielen, die in Tabellen 1 bis 4 zusammengefasst sind, näher erläutert werden. Die mit „E“ gekennzeichneten Mischungen sind hierbei erfindungsgemäße Mischungen, während es sich bei den mit „V“ gekennzeichneten Mischungen um Vergleichsmischungen handelt.

Die mit „a“ gekennzeichneten Tabellen stellen dabei die Mischungszusammensetzung dar, während die mit „b“ gekennzeichneten Tabellen die dazugehörigen entsprechenden physikalischen Eigenschaften illustrieren.

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

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

- Rückprallelastizität bei Raumtemperatur und 70°C gemäß DIN 53 512
- Konditionierte Shore-A-Härte bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 505
- Spannungswert bei 300% Dehnung bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Bruchdehnung bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Abrieb bei Raumtemperatur gemäß DIN53 516 bzw. neu DIN/ISO 4649
- Zugfestigkeit bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Verlustfaktor tan d, synonym zu tan δ, bei 55°C aus dynamisch-mechanischer Messung gemäß DIN 53 513

Folgende Silane wurden in den Tabellen verwendet:

Silan1: TESPT

Silan2: TESPD

Silan3: SCP-Silan gemäß WO2008083242A1

Silan4: Cyclohexylspacersilan

Silan5: geblocktes Mercaptosilan, NXT-Silan, Fa. Momentive

Silan6: Mercaptosilan Si363, Fa. Evonik

Tabelle 1a

Bestandteile	Einheit	V1	V2	V3	E1	E2	E3	E4
Polyisopren[a]	phr	10	10	10	10	10	10	10
Butadienkautschuk[b]	phr	18	18	18	18	18	18	18
Styrolbutadienkautschuk[c]	phr	72	72	72	72	72	72	72
Kieselsäure[d]	phr	95	95	95	95	95	95	95
Silan1	phr	7,58	--	--	5,69	5,05	3,79	2,53
Silan3	phr	--	--	14,19	--	--	--	--
Silan4	phr	--	9,6	--	2,4	3,2	4,8	6,4
Weichmacher[e]	phr	35	35	35	35	35	35	35
Zinkoxid	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Zusatzstoffe[f]	phr	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Sulfenamidbeschleuniger[g]	phr	2	2	2	2	2	2	2
Guanidinbeschleuniger[h]	phr	2	2	2	2	2	2	2
Thiurambeschleuniger[i]	phr	0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Schwefel	phr	1,09	2	0,18	1,32	1,39	1,54	1,7

[a] NR, TSR
[b] BR, Nd-BR, Fa. Lanxess
[c] SSBR, NS116, Fa. Zeon
[d] Zeosil 1165MP, Fa. Rhodia, CTAB 155m^2/g, BET 160 m^2/g
[e] TDAE
[f] 6PPD, Ozonschutzwachs, Stearinsäure
[g] CBS
[h] DPG
[i] TBZTD

Tabelle 2a

Bestandteile	**Einheit**	**V4**	**V5**	**E5**
Polyisopren[a]	phr	30	30	30
Styrolbutadienkautschuk[c]	phr	70	70	70
Kieselsäure[d]	phr	86	86	86
Silan2	phr	6,2	--	3,1
Silan4	phr	--	7,74	3,87
Weichmacher[e]	phr	19	19	19
Weichmacher[j]	phr	5	5	5
Zinkoxid	phr	2	2	2
Zusatzstoffe[f]	phr	5,5	5,5	5,5
Sulfenamidbeschleuniger[g]	phr	2	2	2
Guanidinbeschleuniger[h]	phr	2	2	2
Schwefel	phr	1,7	1,7	1,7

[a] NR, TSR
[b] BR, Nd-BR, Fa. Lanxess
[c] SSBR, NS116, Fa. Zeon
[d] Zeosil 1165MP, Fa. Rhodia, CTAB 155m^2/g, BET 160 m^2/g
[e] TDAE
[f] 6PPD, Ozonschutzwachs, Stearinsäure
[g] CBS
[h] DPG
[j] Rapsöl

Tabelle 3a

Bestandteile	**Einheit**	**V6**	**V7**	**E6**	**E7**	**E8**
Polyisopren[a]	phr	10	10	10	10	10
Butadienkautschuk[b]	phr	18	18	18	18	18
Styrolbutadienkautschuk[c]	phr	72	72	72	72	72
Kieselsäure[d]	phr	95	95	95	95	95
Silan2	phr	6,84	--	--	--	--
Silan5	phr	--	9,69	6,46	4,85	3,23
Silan4	phr	--	--	2,85	4,28	5,7
Weichmacher[e]	phr	35	35	35	35	35
Zinkoxid	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Zusatzstoffe[f]	phr	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Sulfenamidbeschleuniger[g]	phr	2	2	2	2	2
Guanidinbeschleuniger[h]	phr	2	2	2	2	2
Schwefel	phr	2	2	2	2	2

[a] NR, TSR
[b] BR, Nd-BR, Fa. Lanxess
[c] SSBR, NS116, Fa. Zeon
[d] Zeosil 1165MP, Fa. Rhodia, CTAB 155m^2/g, BET 160 m^2/g
[e] TDAE
[f] 6PPD, Ozonschutzwachs, Stearinsäure
[g] CBS
[h] DPG

Tabelle 4a

Bestandteile	**Einheit**	**V8**	**E9**	**E10**	**E11**	**V9**
Polyisopren[a]	phr	10	10	10	10	10
Butadienkautschuk[b]	phr	18	18	18	18	18
Styrolbutadienkautschuk[c]	phr	72	72	72	72	72
Kieselsäure[d]	phr	95	95	95	95	95
Silan6	phr	11,4	7,6	5,7	3,8	--
Silan4	phr	--	2.85	4,28	5,7	8,55
Weichmacher[e]	phr	35	35	35	35	35
Zinkoxid	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Zusatzstoffe[f]	phr	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Sulfenamidbeschleuniger[g]	phr	2	2	2	2	2
Guanidinbeschleuniger[h]	phr	2	2	2	2	2
Schwefel	phr	2	2	2	2	2

[a] NR, TSR
[b] BR, Nd-BR, Fa. Lanxess
[c] SSBR, NS116, Fa. Zeon
[d] Zeosil 1165MP, Fa. Rhodia, CTAB 155m^2/g, BET 160 m^2/g
[e] TDAE
[f] 6PPD, Ozonschutzwachs, Stearinsäure
[g] CBS
[h] DPG

Tabelle 1b

Eigenschaft	Einheit	V1	V2	V3	E1	E2	E3	E4
Härte	Shore A	66	70	66	68	69	67	70
Rückprall bei RT	%	27,1	26,5	27,8	27,0	27,7	26,9	26,9
Rückprall bei 70°C	%	46,6	53,7	47,8	50,1	50,5	50,5	49,0
Delta Rückprall		20	27	20	23,1	22,8	24	22,1
Bruchdehnung	%	461	359	386	415	423	371	393
Zugfestigkeit	MPa	16	15	12	15	16	15	16
Spannungswert 300%	MPa	10,1	13,4	9,8	10,8	11,7	12,4	12,7
Abrieb	mm^3	141	154	127	139	142	134	155
Tan d		0,195	0,175	0,191	0,186	0,177	0,176	0,179

Tabelle 2b

Eigenschaft	Einheit	V4	V5	E5
Härte	Shore A	63	63	62
Rückprall bei RT	%	23	25	25
Rückprall bei 70°C	%	45	51	49
Delta Rückprall		22	26	25
Bruchdehnung	%	540	413	492
Zugfestigkeit	MPa	17	14	17
Spannungswert 300%	MPa	8,8	10,5	10,0
Abrieb	mm^3	156	161	144
Tan d		0,209	0,187	0,189

Tabelle 3b

Eigenschaft	Einheit	V6	V7	E6	E7	E8
Härte	Shore A	61	61	63	62	63
Rückprall bei RT	%	25	30	29	29	27
Rückprall bei 70°C	%	48	50	51	52	52
Delta Rückprall		23	20	22	23	25
Bruchdehnung	%	436	466	446	407	404
Zugfestigkeit	MPa	14	15	15	14	14
Spannungswert 300%	MPa	9,2	9,2	9,9	10,5	10,8
Abrieb	mm^3	144	126	133	141	141
Tan d		0,180	0,154	0,159	0,158	0,161

Tabelle 4b

Eigenschaft	Einheit	V8	E9	E10	E11	V9
Härte	Shore A	56	62	63	65	65
Rückprall bei RT	%	35	32	31	28	27
Rückprall bei 70°C	%	57	57	57	55	54
Delta Rückprall		22	25	26	27	27
Bruchdehnung	%	371	357	364	276	388
Zugfestigkeit	MPa	13	15	16	11	16
Spannungswert 300%	MPa	10,8	13,3	13,9	-	12,8
Abrieb	mm^3	118	120	124	126	147
Tan d		0,122	0,120	0,129	0,147	0,163

Aus den Tabellen wird ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen E1 bis E11 einen deutlichen Vorteil hinsichtlich des Zielkonfliktes Nassgriff versus Rollwiderstand bieten.

Das Rollwiderstandsverhalten wird hierbei anhand der Rückprallelastizität bei 70°C dargestellt, wobei höhere Werte eine Verbesserung darstellen. Das Nassgriffverhalten wird anhand der Rückprallelastizität bei Raumtemperatur illustriert, wobei niedrigere Werte eine Verbesserung darstellen. „Delta Rückprall“ gibt wiederum die Differenz zwischen den beiden Rückprallwerten an. Eine Erhöhung dieser Differenz im bedeutet, dass der Zielkonflikt zwischen Rollwiderstand und Nassgriff besser gelöst wird. Der Wert für tan d zeigt ebenfalls ein verbessertes Rollwiderstandsverhalten auf, wobei höhere Werte jeweils die Verbesserung darstellen. Hinsichtlich des Abriebverhaltens bedeuten kleinere Werte eine Verbesserung, d.h. einen geringeren Abrieb.

Aus den Tabellen 1 und 2 ist zu erkennen, dass das Cyclohexylspacersilan alleine verwendet zwar den Rollwiderstand optimiert, aber nicht den Abrieb verbessern kann. TESPT und TESPD zeigen keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Kautschukmischung. Die Kombination von Cyclohexylspacersilan und TESPT zeigt beispielsweise nicht nur die durchschnittliche Verbesserung, die anhand der Einzelmaßnahmen möglicherweise erwartet werden konnte, sondern zeigt neue Eigenschaften auf. So zeigt die Kombination von Cyclohexylspacersilan und TESPT eine deutliche Verbesserung des Rollwiderstands

(Rückprallelastizität bei 70°C und tan d) bei gleichzeitiger Verbesserung des Abriebverhaltens. Eine optimale Balance zwischen diesen Eigenschaften wird bei einem Molverhältnis von 1:1 erzielt, siehe E3 und E5.

Die Kombination von Cyclohexylspacersilan und Mercaptosilanen (siehe Tabellen 3 und 4) zeigt ebenso nicht nur eine durchschnittliche Verbesserung, die anhand der Einzelmaßnahmen möglicherweise erwartet werden konnte, sondern neue Eigenschaften auf. So zeigt die Kombination von Cyclohexylspacersilan und Mercaptosilan, siehe E 6 bis E11, eine deutliche Verbesserung des Rollwiderstands (Rückprallelastizität bei 70°C und tan d) bei gleichzeitiger Verbesserung des Nassgriffverhaltens.

Patentansprüche

1. Kautschukmischung, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie
   - wenigstens einen Dienkautschuk und
   - wenigstens eine Kieselsäure und
   - wenigstens ein Oligo-(n-(n'-Trialkoxysilyl-alkyl)cycloalkan-n",n'"-diyl)bis-oligosulfid und / oder wenigstens ein Oligo-(n-(n'-Trialkoxysilyl-alkyl)cycloalkan-n"-yl)oligosulfid als erstes Silan, wobei n, n', n", n'" unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 10 annehmen können, und
   - wenigstens ein weiteres Silan und
   - weitere Zusatzstoffe enthält.

2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie wenigstens 5 phr wenigstens eines natürlichen Polyisoprens enthält.

3. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 5 bis 50 phr wenigstens eines natürlichen Polyisoprens enthält.

4. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erste Silan in Mengen von 0,1 bis 25 phr verwendet wird.

5. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das weitere Silan in Mengen von 0,1 bis 20 phr verwendet wird.

6. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 1 bis 300 phr wenigstens einer Kieselsäure enthält.

7. Kautschukmischung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kieselsäure eine CTAB-Oberfläche zwischen 150 und 250 m^2/g hat.

8. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie wenigstens einen Sulfenamidbeschleuniger enthält.

9. Verwendung einer Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung eines Reifens.

10. Verwendung einer Kautschukmischung nach Anspruch 9 zur Herstellung des Laufstreifens und / oder einer Body-Mischung eines Reifens.

11. Verwendung einer Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung eines Gurtes, Riemens oder Schlauches.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/077169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K3/36 C08K13/02 B60C1/00
ADD. C08K5/00 C08K5/44

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)
C08K B60C

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 466 066 A1 (NUENCHRITZ CHEMIE GMBH [DE]) 15 January 1992 (1992-01-15) cited in the application abstract; table 2+3 page 3, lines 1-4 page 4, lines 17-35	1-11
Y	DE 44 35 311 A1 (HUELS SILICONE GMBH [DE]) 4 April 1996 (1996-04-04) abstract; claim 2; examples 1-14	1-11
X	EP 0 890 600 A1 (BAYER AG [DE]) 13 January 1999 (1999-01-13)	1-11
Y	abstract page 2, lines 1-7 page 5, lines 9-29,58 page 6, lines 17-26,40-44	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) 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

"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

"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

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 January 2014	06/02/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schütte, Maya

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/077169

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0466066 A1	15-01-1992	AT 127468 T	15-09-1995
		DD 299589 A7	30-04-1992
		DE 59106410 D1	12-10-1995
		EP 0466066 A1	15-01-1992
		ES 2077727 T3	01-12-1995
		US 5110969 A	05-05-1992
DE 4435311 A1	04-04-1996	AT 201035 T	15-05-2001
		DE 4435311 A1	04-04-1996
		EP 0731824 A1	18-09-1996
		ES 2158130 T3	01-09-2001
		JP H09511277 A	11-11-1997
		US 6268421 B1	31-07-2001
		WO 9610604 A1	11-04-1996
EP 0890600 A1	13-01-1999	CA 2242443 A1	10-01-1999
		DE 19808746 A1	21-01-1999
		EP 0890600 A1	13-01-1999
		JP H1135742 A	09-02-1999
		US 6025415 A	15-02-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/077169

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08K3/36 C08K13/02 B60C1/00
ADD. C08K5/00 C08K5/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08K B60C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 466 066 A1 (NUENCHRITZ CHEMIE GMBH [DE]) 15. Januar 1992 (1992-01-15) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Tabelle 2+3 Seite 3, Zeilen 1-4 Seite 4, Zeilen 17-35 -----	1-11
Y	DE 44 35 311 A1 (HUELS SILICONE GMBH [DE]) 4. April 1996 (1996-04-04) Zusammenfassung; Anspruch 2; Beispiele 1-14 -----	1-11
X	EP 0 890 600 A1 (BAYER AG [DE]) 13. Januar 1999 (1999-01-13)	1-11
Y	Zusammenfassung Seite 2, Zeilen 1-7 Seite 5, Zeilen 9-29,58 Seite 6, Zeilen 17-26,40-44 -----	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. Januar 2014	06/02/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schütte, Maya

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/077169

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0466066 A1	15-01-1992	AT 127468 T	15-09-1995
		DD 299589 A7	30-04-1992
		DE 59106410 D1	12-10-1995
		EP 0466066 A1	15-01-1992
		ES 2077727 T3	01-12-1995
		US 5110969 A	05-05-1992
DE 4435311 A1	04-04-1996	AT 201035 T	15-05-2001
		DE 4435311 A1	04-04-1996
		EP 0731824 A1	18-09-1996
		ES 2158130 T3	01-09-2001
		JP H09511277 A	11-11-1997
		US 6268421 B1	31-07-2001
		WO 9610604 A1	11-04-1996
EP 0890600 A1	13-01-1999	CA 2242443 A1	10-01-1999
		DE 19808746 A1	21-01-1999
		EP 0890600 A1	13-01-1999
		JP H1135742 A	09-02-1999
		US 6025415 A	15-02-2000