

(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

16. Januar 2014 (16.01.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/009373 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 5/37 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/064493

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Juli 2013 (09.07.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12175550.8 9. Juli 2012 (09.07.2012) EP

(71) Anmelder: LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
[DE/DE]; Kennedyplatz 1, 50569 Köln (DE).

(72) Erfinder: FELDHUES, Ulrich; Sauerbruchstr. 18, 51465
Bergisch Gladbach (DE). UNTERBERG, Heinz;
Wisentstr.16, 41540 Dormagen (DE). WEIDENHAUPT,
Hermann-Josef; Kantstraße 6A, 50259 Pulheim (DE).
WIEDEMEIER-JARAD, Melanie; Hauptstr. 68, 41540
Dormagen (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, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, 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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: SILICEOUS RUBBER MIXTURES CONTAINING OMEGA-MERCAPTOCARBOXYLIC ACID ESTER OF
POLYVALENT ALCOHOLS

(54) Bezeichnung : KIESELSÄUREHALTIGE KAUTSCHUKMISCHUNGEN ENTHALTEND OMEGA-
MERCAPTOCARBONSÄUREESTER VON MEHRWERTIGEN ALKOHOLEN

(57) Abstract: The invention concerns rubber mixtures containing at least one rubber, a sulphurous alkoxy silane, a silicon-based
filler and an ω -mercaptocarboxylic acid ester of polyvalent alcohols.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Kautschukmischungen enthaltend jeweils mindestens einen Kautschuk,
ein schwefelhaltiges Alkoxysilan, einen siliziumbasierenden Füllstoff und einen ω -Mercaptocarbonsäureester von mehrwertigen
Alkoholen



WO 2014/009373 A1

Kieselsäurehaltige Kautschukmischungen enthaltend ω -Mercaptocarbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen

Die vorliegende Erfindung betrifft kieselsäurehaltige Kautschukmischungen enthaltend ω -Mercaptocarbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen, daraus hergestellte Kautschukvulkanisate und deren Verwendung.

Kieselsäurehaltige Kautschukmischungen sind wichtige Ausgangsmaterialien, beispielsweise für die Herstellung von Reifen mit verringertem Rollwiderstand. Diese leisten beim Abrollen weniger Verformungsarbeit und senken deshalb den Kraftstoffverbrauch. Durch die in verschiedenen Staaten beschlossene Kennzeichnungspflicht des Rollwiderstands für Reifen besteht ein großes Interesse daran, diesen Widerstand weiter zu senken, was jedoch nicht auf Kosten des Nassrutschverhaltens geschehen darf, da letzteres sicherheitsrelevant ist.

Zur Verringerung des Rollwiderstands sind eine Reihe von Lösungsvorschlägen ausgearbeitet worden. In DE 2 255 577 A und DE 4 435 311 A, EP-A 0 0670 347 sowie US-A-4 709 065 sind polysulfidische Silane als Verstärkungsadditive für kieselsäurehaltige Kautschukvulkanisate beschrieben. Das Eigenschaftsprofil der so hergestellten Kautschukvulkanisate ist noch nicht optimal. Insbesondere die Abriebwerte sind unvorteilhaft hoch. Hohe Abriebwerte können sich sehr nachteilig auf die Lebensdauer der Produkte auswirken.

Bei der Verarbeitung von Kautschuken ist es zudem wichtig, dass die zunächst zubereitete Kautschukmischung mit den Additiven eine niedrige Fließviskosität (Mooney Viskosität ML 1+4/100°C) hat, damit sie leicht verarbeitet werden kann. Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit von kieselsäurehaltigen Kautschukmischungen wurden weitere Zusatzstoffe vorgeschlagen, wie Fettsäureester, Fettsäuresalze oder Mineralöle. Die genannten Zusatzstoffe besitzen den Nachteil, dass sie die Fließfähigkeit erhöhen, gleichzeitig aber die Spannungswerte bei größerer Dehnung (z.B. 100% bis 300%) oder auch die Härte der Vulkanisate vermindern, so dass die verstärkende Wirkung des Füllstoffes Einbuße erleidet. Eine zu geringe Härte oder Steifigkeit des Vulkanisats resultiert aber in unbefriedigendes Fahrverhalten des Reifens besonders in Kurven. Zur Erhöhung der Härte des Vulkanisats kann der Anteil an verstärkendem Füllstoff erhöht, oder der Anteil an Weichmacheröl verringert werden, wobei jede dieser beiden Maßnahmen den Nachteil der höheren Mischungsviskosität bei der Verarbeitung bedingt.

In der EP 1 134 253 werden Polyetheradditive für kieselsäurehaltige Kautschukvulkanisate beschrieben, welche den o. g. Nachteil der Verminderung des Spannungswertes nicht zeigen. Allerdings benötigt der Fachmann hohe Einsatzmengen (in den Beispielen werden 4 phr bzw. 8 phr eingesetzt). Die Lehre der EP 1 134 253 ist darauf ausgerichtet, ein verbessertes Verarbeitungsverhalten zu erzielen, wobei die Ausführungsbeispiele auch eine niedrige Mischungsviskosität und

eine erhöhte Härte belegen. Es gibt jedoch keinen Hinweis darauf, dass die verwendeten Polyetheradditive den Abrieb, das Nassrutschverhalten oder den Rollwiderstand gegenüber dem Stand der Technik verbessern.

5 In der EP 0 489 313 werden Glykolfunktionen enthaltende Additive mit guten mechanischen Eigenschaften und verbessertem Hystereseverhalten beschrieben. Im Vergleich mit dem Bis-[-3-(triethoxysilyl)-propyl]-tetrasulfid gemäß DE-OS 2 255 577 zeigen die Beispiele aber keine Verbesserung im Rollwiderstand ($\tan \delta$ bei 60°C). Das Nassrutschverhalten ($\tan d$ bei niedriger Temperatur) wird praktisch nicht beeinflusst. Zudem enthält die EP 0 489 313 keinen Hinweis, dass die verwendeten Glykolfunktionen enthaltenden Additive den Abrieb gegenüber dem Stand
10 der Technik verbessern.

Des Weiteren wird in der EP 1 000 968 ein Bis-[-3-(triethoxysilyl)-propyl]-tetrasulfid in Kombination mit einem speziellen Reversionsschutzmittel in SBR eingesetzt. Das Nassrutschverhalten ($\tan \delta$ bei 0°C) und der Rollwiderstand ($\tan \delta$ bei 60°C) werden gegenüber dem Stand der Technik nicht und der Abrieb nur leicht verbessert. Letzterer ist aber immer noch
15 unvorteilhaft hoch.

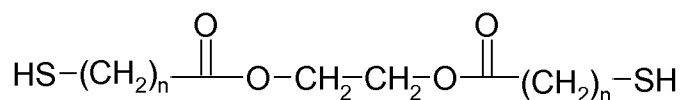
In der EP 0 791 622 B1 wird eine Kautschukzusammensetzung mit mind. einem Elastomer auf Dien-Basis, Kieselsäure und Ruß als Füllstoff und Tetrathiodipropanolpolysulfid allein oder zusammen mit Bis(3-trialkoxysilylalkyl)polysulfid beschrieben. Allerdings ist die Menge an Tetrathiodipropanolpolysulfid dabei größer als die Menge an Bis(3-trialkoxysilylalkyl)polysulfid,
20 was wirtschaftlich unvorteilhaft ist. Insbesondere scheint die Zugabe von Tetrathiodipropanolpolysulfid das Nassrutschverhalten zu verschlechtern. Zudem zeigen diese Mischung sehr niedrige Zugfestigkeitswerte und hohe Abriebe auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Additive zu finden und damit neue Kautschukmischungen bereitzustellen, die bei weiterhin guter Fließfähigkeit in Vulkanisate mit
25 erhöhter Härte bzw. Steifigkeit überführt werden können, welche bei der Anwendung in Reifen den Rollwiderstand, Abrieb und das Nassrutschverhalten verbessern.

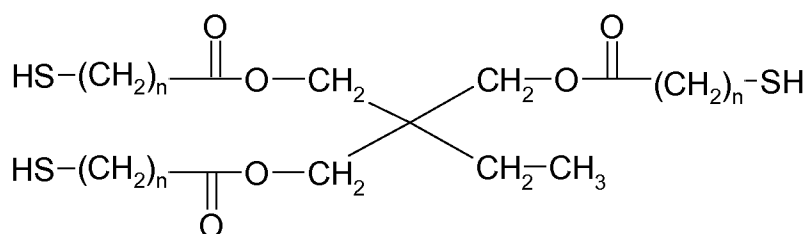
Überraschend wurde nun gefunden, dass in Kombination mit schwefelhaltigen Alkoxysilanen ω -Mercaptocarbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen die Fließfähigkeit von Kautschukmischungen nicht wesentlich beeinträchtigen und zu Vulkanisaten mit gutem dynamischen
30 Verhalten und deutlich erhöhter Härte/Steifigkeit und insbesondere mit geringem Abrieb führen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Kautschukmischungen, enthaltend jeweils mindestens einen Kautschuk, ein schwefelhaltiges Alkoxysilan, einen kieselsäurebasierenden Füllstoff, und einen ω -Mercapto-C₂-C₆-carbonsäureester eines mehrwertigen C₂-C₆-Alkohols, wobei mindestens 33%, bevorzugt mindestens 50% und besonders bevorzugt mindestens 66 % und am meisten bevorzugt

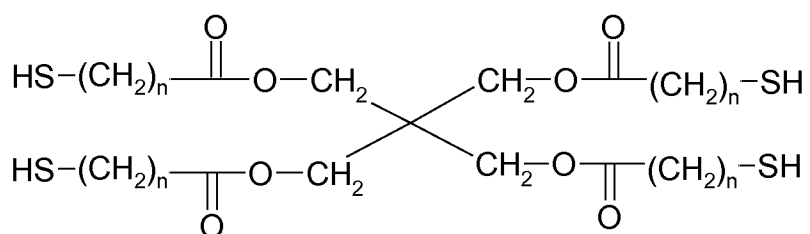
mindestens 75%, jedoch mindestens 2 der Hydroxygruppen des mehrwertigen C₂-C₆-Alkohols mit ω-Mercapto-C₂-C₆-carbonsäure(n) verestert sind. Typischerweise weist der mehrwertige C₂-C₆ Alkohol maximal eine Hydroxygruppe pro C-Atom auf. Bevorzugt handelt es sich bei dem mehrwertigen Alkohol um Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Glycerin oder Pentaerythrit, besonders bevorzugt um Ethylenglycol, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit, und ganz besonders bevorzugt um Trimethylolpropan oder Pentaerythrit. Als ω-Mercapto-C₂-C₆-carbonsäure kommen Carbonsäuren in Frage, die zwischen Thiol- und Carboxylgruppe eine lineare oder verzweigte, bevorzugt eine lineare, C₁-C₅-Alkandiyleinheit, bevorzugt eine C₁-C₃ Alkandiyleinheit und ganz besonders bevorzugt eine C₂- Alkandiyleinheit aufweisen. Es können auch unterschiedliche ω-Mercapto-C₂-C₆-carbonsäuren mit dem mehrwertigen Alkohol verestert sein. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden ω-Mercapto-C₂-C₆-carbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen sind Verbindungen der Formeln (I), (II) oder (III)



(I)



(II)



(III)

wobei n für 1, 2 oder 3, vorzugsweise für 1 oder 2, besonders bevorzugt für 2 steht.

Bevorzugt sind Kautschukmischungen, die eine oder mehrere Verbindung der Formel (II) und/oder (III) enthalten, besonders bevorzugt Kautschukmischungen, die wenigstens eine Verbindung der Formel (III) enthalten und am meisten bevorzugt Kautschukmischungen, die Trimethylolpropan-
5 tri-3-mercaptopropionat (CAS-Nr.: 33007-83-9) und/oder Pentaerythritol-tetra-3-mercapto-
propionat (CAS-Nr.: 7575-23-7) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können die ω -Mercaptocarbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen, auch ganz oder teilweise in Form ihrer Salze, z.B. Lithium-, Natrium-, Kalium-, Calcium-, Strontium-, Barium- und/oder Zinksalze, bevorzugt in Form der Zinksalze
10 enthalten. Für die Auslegung des Begriffs ω -Mercaptocarbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen in den Ansprüchen gelten daher auch solche Verbindungen als mit umfasst.

Bei den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können die Thiolfunktionen der ω -Mercaptocarbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen auch teilweise intra- oder intermolekular zu Disulfidgruppen oxidiert vorliegen, wobei bei intermolekularer Disulfidbildung mit analogen
15 Verbindungen und/oder anderen Thiolen auch oligomere oder polymere Strukturen vorliegen können. Für die Auslegung des Begriffs ω -Mercaptocarbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen in den Ansprüchen gelten daher auch solche Verbindungen als mit umfasst.

Die ω -Mercaptocarbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen können auch teilweise oder vollständig auf inerten, organischen oder anorganischen Trägern absorbiert eingesetzt werden.
20 Bevorzugte Trägermaterialien sind Kieselsäure, natürliche und synthetische Silikate, Aluminiumoxid und/oder Rasse.

Der Gesamtgehalt der ω -Mercaptocarbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen in den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen beträgt vorzugsweise 0,1 bis 15 phr, besonders bevorzugt 0,3 bis 7 phr, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 3 phr und am meisten bevorzugt 0,7 bis
25 1,5 phr. Die Einheit phr steht für Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile an in der Kautschukmischung eingesetztem Kautschuk.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können Naturkautschuk und Synthesekautschuke verwendet werden. Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise

BR - Polybutadien

ABR - Butadien/Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester-Copolymerisat

5 CR - Polychloropren

IR - Polyisopren

SBR - Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 – 60, vorzugsweise 20-50 Gew.-%

IIR - Isobutylen/Isopren-Copolymerisate

10 NBR - Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate mit Acrylnitrilgehalten von 5-60, vorzugsweise 10-50 Gew.-%

HNBR - teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk

EPDM - Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate

sowie Mischungen aus zwei oder mehr dieser Kautschuke.

15 Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen mindestens einen SBR-Kautschuk und mindestens einen BR-Kautschuk, besonders bevorzugt im Gewichtsverhältnis SBR:BR von 60:40 bis 90:10.

In einer vorteilhaften Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen zudem mindestens einen NR-Kautschuk. Besonders bevorzugt weisen sie wenigstens einen SBR-Kautschuk, wenigstens einen BR-Kautschuk und wenigstens einen NR-Kautschuk auf, wobei ganz besonders bevorzugt das Gewichtsverhältnis von SBR-Kautschuk zu BR-Kautschuk zu NR-Kautschuk 60 bis 85 : 10 bis 35 : 5 bis 20 beträgt.

20

Als schwefelhaltige Alkoxysilane für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen sind z.B. Bis-(triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (z.B. Si 69 von Evonik) und Bis-(triethoxysilylpropyl)disulfan (z.B. Si 75 von Evonik), 3-(Triethoxysilyl)-1-propanthiol, polyetherfunktionalisierte Mercaptosilane wie Si 363 von Evonik, thioesterfunktionalisierte Alkoxysilane wie NXT oder NXT Z von Momentive (früher GE) geeignet. Es können auch Mischungen der schwefelhaltigen Alkoxysilane eingesetzt werden. Flüssige schwefelhaltige Alkoxysilane können zur besseren Dosierbarkeit und/oder Dispergierbarkeit auf einem Träger aufgezogen sein (dry liquid). Der Wirkstoffgehalt

25

liegt zwischen 30 und 70 Gew.-Teilen, bevorzugt 40 und 60 Gew.-Teilen je 100 Gew.-Teile dry liquid.

Der Anteil der schwefelhaltigen Alkoxysilane in den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen beträgt vorzugsweise 2 bis 20 phr, besonders bevorzugt 3 bis 11 phr und ganz besonders bevorzugt 5 bis 8 phr, jeweils berechnet als 100%iger Wirkstoff. Vorzugsweise ist die Menge an schwefelhaltigem Alkoxysilan größer oder gleich der Gesamtmenge an ω -Mercaptocarbonsäureestern von mehrwertigen Alkoholen. Besonders bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis von schwefelhaltigem Alkoxysilan zur Gesamtmenge an ω -Mercaptocarbonsäureestern von mehrwertigen Alkoholen 1,5:1 bis 20:1, ganz besonders bevorzugt 3:1 bis 15:1 und am meisten bevorzugt 5:1 bis 10:1.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält zudem einen oder mehrere kieselsäurebasierende Füllstoffe. Vorzugsweise werden dafür folgende Stoffe verwendet:

- Kieselsäure, insbesondere Fällungskieselsäure oder pyrogene Kieselsäure, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliziumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 – 1000, vorzugsweise 20 – 400 m²/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10 – 400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Zr-, Ti-Oxiden vorliegen.
- synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikate wie Magnesium- oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 – 400 m²/g und Primärteilchengröße von 10 - 400 nm,
- natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürliche vorkommende Kieselsäuren,
- Glasfasern auch in Formen von Matten und Strängen,
- Mikrolaskugeln.

Es können selbstverständlich zusätzliche Füllstoffe verwendet werden. Insbesondere sind hierfür nach dem Flammruß, Furnace- oder Gasruß-Verfahren hergestellt Ruße geeignet, welche BET-Oberflächen von 20 – 200 m²/g besitzen, wie SAF-, ISAF-, IISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße.

Der Gesamtgehalt an Füllstoffen beträgt vorzugsweise 10 bis 200 phr, besonders bevorzugt 50 bis 160 phr und ganz besonders bevorzugt 60 bis 120 phr.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform stellt die Kombination von Kieselsäure, Ruß und ω -Mercaptocarbonsäureestern von mehrwertigen Alkoholen dar. Dabei kann das Verhältnis von

Kieselsäure zu Ruß in beliebigen Grenzen variieren, wobei für die Anwendung in Reifen ein Kieselsäure : Ruß - Gewichtsverhältnis von 20 : 1 bis 1,5 : 1 bevorzugt ist.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen auch einen oder mehrere Vernetzer. Hierfür sind insbesondere Schwefel-basierende oder peroxidische Vernetzer geeignet.

10 Als peroxidische Vernetzer werden vorzugsweise Bis(2,4-dichlorbenzyl)peroxid, Dibenzoylperoxid, Bis(4-chlorbenzoyl)peroxid, 1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcylohexan, tert-Butylperbenzoat, 2,2-Bis(t-butylperoxy)butan, 4,4-Di-tert-butylperoxynonylvalerat, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan, tert-Butylcumylperoxid, 1,3-Bis(t-butylperoxyisopropyl)benzol, Di-tert-butylperoxid und 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-3-hexin eingesetzt.

15 Es kann vorteilhaft sein, neben diesen peroxidischen Vernetzern noch weitere Zusätze zu verwenden, mit deren Hilfe die Vernetzungsausbeute erhöht werden kann: Hierfür sind beispielsweise Triallylisocyanurat, Triallylcyanurat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Triallyltrimellitat, Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Zinkdiacrylat, Zinkdimethacrylat, 1,2-Polybutadien oder N,N'-m-Phenyldimaleinimid geeignet.

20 Als Vernetzer kann Schwefel in elementarer löslicher oder unlöslicher Form oder in Form von Schwefelspendern eingesetzt werden. Als Schwefelspender kommen beispielsweise Dimorpholydisulfid (DTDM), 2-Morpholinodithiobenzothiazol (MBSS), Caprolactamdisulfid, Dipentamethylthiuramtetrasulfid (DPTT) und Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) in Frage.

25 Grundsätzlich kann die Vernetzung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen mit Schwefel oder Schwefelspendern allein erfolgen, oder zusammen mit Vulkanisationsbeschleunigern, wofür z.B. Dithiocarbamate, Thiurame, Thiazole, Sulfenamide, Xanthogenate, bi- oder polycyclische Amine, Guanidinderivate, Dithiophosphate, Caprolactame und Thioharnstoffderivate geeignet sind. Weiterhin sind auch Zinkdiamindiisocyanat, Hexamethylentetramin, 1,3-Bis(citraconimidomethyl)benzol sowie zyklische Disulfane geeignet. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen Schwefel-basierende Vernetzer und Vulkanisationsbeschleuniger.

30 Besonders bevorzugt werden als Vernetzungsmittel Schwefel, Magnesiumoxid und/oder Zinkoxid eingesetzt, denen die bekannten Vulkanisationsbeschleuniger, wie Merkaptobenzothiazole, Thiazolsulfenamide, Thiurame, Thiocarbamate, Guanidine, Xanthogenate und Thiophosphate zugesetzt werden.

Die Vernetzungsmittel und Vulkanisationsbeschleuniger werden bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 10 phr, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5 phr, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können weitere Kautschukhilfsmittel enthalten, wie Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, insbesondere Ozonschutzmittel, Flammenschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Schlagzähfestigkeitsverbesserer, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide und Aktivatoren, insbesondere Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol und Reversionsschutzmittel.

Diese Kautschukhilfsmittel werden in üblichen Mengen eingesetzt, die sich u. a. nach dem Verwendungszweck der Vulkanisate richten. Übliche Mengen sind 0,1 bis 30 phr.

Als Alterungsschutzmittel werden bevorzugt alkylierte Phenole, styrolisiertes Phenol, sterisch gehinderte Phenole wie 2,6-Di-tert.-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol (BHT), 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, estergruppenhaltige sterisch gehinderte Phenole, thioetherhaltige sterisch gehinderte Phenole, 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert-butylphenol) (BPH) sowie sterisch gehinderte Thiobisphenole verwendet.

Falls eine Verfärbung des Kautschuks ohne Bedeutung ist, können auch aminische Alterungsschutzmittel z. B. Mischungen aus Diaryl-p-phenylendiaminen (DTPD), octyliertes Diphenylamin (ODPA), Phenyl- α -naphthylamin (PAN), Phenyl- β -naphthylamin (PBN), vorzugsweise solche auf Phenylendiaminbasis, z. B. N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-1,3-Dimethylbutyl-N'-Phenyl-p-phenylendiamin (6PPD), N-1,4-Dimethylpentyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (7PPD), N,N'-bis-(1,4-Dimethylpentyl)-p-phenylendiamin (77PD) eingesetzt werden.

Weitere Alterungsschutzmittel sind Phosphite wie Tris-(nonylphenyl)phosphit, polymerisiertes 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (TMQ), 2-Mercaptobenzimidazol (MBI), Methyl-2-Mercaptobenzimidazol (MMBI), Zinkmethylmercaptobenzimidazol (ZMMBI), welche meist in Kombination mit obigen phenolischen Alterungsschutzmitteln eingesetzt werden. TMQ, MBI und MMBI werden vor allem für NBR-Kautschuke verwendet, welche peroxidisch vulkanisiert werden.

Die Ozonbeständigkeit kann durch Antioxidantien wie beispielsweise N-1,3-Dimethylbutyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (6PPD), N-1,4-Dimethylpentyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (7PPD), N,N'-Bis-(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin (77PD), Enolether oder cyclische Acetale verbessert werden.

Verarbeitungshilfsmittel sollen zwischen den Kautschuk-Partikeln wirksam werden und Reibungskräften beim Mischen, Plastifizieren und Verformen entgegenwirken. Als Verarbeitungshilfsmittel können die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen alle für die Verarbeitung von Kunststoffen üblichen Gleitmittel enthalten, wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe, wie Öle, Paraffine und PE-Wachse, Fettalkohole mit 6 bis 20 C- Atomen,

Ketone, Carbonsäuren, wie Fettsäuren und Montansäuren, oxidiertes PE-Wachs, Metallsalze von Carbonsäuren, Carbonsäureamide sowie Carbonsäureester, beispielsweise mit den Alkoholen Ethanol, Fettalkoholen, Glycerin, Ethandiol, Pentaerythrit und langkettigen Carbonsäuren als Säurekomponente.

5 Um die Entflammbarkeit zu vermindern und die Rauchentwicklung beim Verbrennen zu verringern, kann die erfindungsgemäße Kautschukmischungszusammensetzung auch Flamm-
schutzmittel enthalten. Hierfür werden beispielsweise Antimontrioxid, Phosphorsäureester,
Chlorparaffin, Aluminiumhydroxid, Borverbindungen, Zinkverbindungen, Molybdäntrioxid,
Ferrocen, Calciumcarbonat oder Magnesiumcarbonat verwendet.

10 Vor der Vernetzung können dem Kautschukvulkanisat auch weitere Kunststoffe beigefügt werden,
welche beispielsweise als polymere Verarbeitungshilfsmittel oder Schlagzähigkeitsverbesserer
wirken. Diese Kunststoffe werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe bestehend aus den Homo-
und Copolymeren auf Basis von Ethylen, Propylen, Butadien, Styrol, Vinylacetat, Vinylchlorid,
Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Acrylaten und Methacrylaten mit Alkoholkomponenten von
15 verzweigten oder unverzweigten C₁- bis C₁₀-Alkoholen, wobei Polyacrylate mit gleichen oder
verschiedenen Alkoholresten aus der Gruppe der C₄- bis C₈-Alkohole, insbesondere des Butanols,
Hexanols, Octanols und 2-Ethylhexanols, Polymethylmethacrylat, Methylmethacrylat-Butylacrylat-
Copolymere, Methylmethacrylat-Butylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere,
chloriertes Polyethylen, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere
20 besonders bevorzugt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Kautschukmischung 0,1 bis
15 phr des Reversionsschutzmittels 1,6-Bis(N,N-dibenzylthiocarbamoyldithio)hexan (CAS-Nr.:
151900-44-6), wodurch eine weitere Verringerung von $\tan \delta$ (60 °C), d.h. des Rollwiderstands
ermöglicht wird.

25 Die erfindungsgemäßen Kautschukmischung zeichnen sich typischerweise dadurch aus, dass ein
daraus bei 170°C/t95 geheiztes Vulkanisat einen Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 60°C von < 0,12 aufweist.

Bevorzugt zeichnen sich die erfindungsgemäßen Kautschukmischung dadurch aus, dass ein daraus
bei 170°C/t95 geheiztes Vulkanisat einen Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 60°C von < 0,12 und gleichzeitig
eine Härte Shore A bei 23°C von > 64 aufweist insbesondere > 65 aufweist. In Kombination damit
30 können durch die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen auch eine Ausvulkanisationszeit von
kleiner 2000 Sekunden und eine Abrasion von < 60, besonders bevorzugt von < 55 erreicht werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von
Kautschukmischungen, durch Mischen von mindestens einem Kautschuk mit mindestens einem
kieselsäurebasierenden Füllstoff, einem schwefelhaltigen Alkoxysilan und mindestens einem

5 ω -Mercaptocarbonsäureester eines mehrwertigen Alkohols. Vorzugsweise werden dabei 10 bis 150 phr, besonders bevorzugt 30 bis 120 phr und ganz besonders bevorzugt 50 bis 100 phr Füllstoff, 0,1 bis 15 phr, besonders bevorzugt 0,3 bis 7 phr, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 3 phr und am meisten bevorzugt 0,7 bis 1,5 phr ω -Mercaptocarbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen sowie 2 bis 20 phr, besonders bevorzugt 3-11 phr und ganz besonders bevorzugt 5 bis 8 phr des schwefelhaltigen Alkoxysilans eingesetzt. Weiterhin können im Mischverfahren die oben genannten zusätzlichen Füllstoffe, Vernetzer, Vulkanisationsbeschleuniger und Kautschukhilfsmittel, vorzugsweise in den oben angegebenen Mengen zugesetzt werden.

10 Bei Verwendung mehrerer ω -Mercaptocarbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen können diese separat oder in beliebiger Mischung zu der Kautschukmischung hinzugegeben werden. Bei dem mehrstufigen Mischverfahren erfolgt die Zugabe der ω -Mercaptocarbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen bevorzugt im ersten Teil des Mischprozesses und die Zugabe von einem oder mehreren Vernetzern, insbesondere Schwefel, und ggf. Vulkanisationsbeschleuniger in einer späteren Mischstufe. Die Temperatur der Kautschukmasse beträgt dabei vorzugsweise 100 bis 200 °C, 15 besonders bevorzugt 120°C bis 170 °C. Die Scherraten bei der Mischung betragen 1 bis 1000 sec⁻¹, bevorzugt 1 bis 100 sec⁻¹. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Kautschukmischung nach der ersten Mischstufe abgekühlt und der Vernetzer und ggf. Vernetzungsbeschleuniger und/oder Zusätze mit deren Hilfe die Vernetzungsausbeute erhöht wird, in einer späteren Mischstufe bei < 140°C, vorzugsweise < 100°C zugegeben. Die Zugabe der ω -Mercaptocarbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen in einer späteren Mischstufe und bei tieferen Temperaturen wie 40 20 bis 100°C ist ebenfalls möglich z.B. zusammen mit Schwefel und Vernetzungsbeschleuniger.

Die Abmischungen des Kautschuks mit dem Füllstoff und den ω -Mercaptocarbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen kann in üblichen Mischaggregaten, wie Walzen, Innenmischer und Mischextruder, durchgeführt werden.

25 Die optionale Zugabe von 1,6-Bis(N,N-dibenzylthiocarbamoyldithio)hexan findet vorzugsweise in der ersten Stufe des mehrstufigen Mischverfahrens statt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen, welche bevorzugt bei Massetemperaturen von 100 bis 200 °C, besonders bevorzugt bei 130 bis 180 °C durchgeführt wird. In einer bevorzugten 30 Ausführungsform geschieht die Vulkanisation bei einem Druck von 10 bis 200 bar.

Die vorliegende Erfindung umfasst auch Kautschukvulkanisate erhältlich durch Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen. Diese Vulkanisate weisen insbesondere bei Anwendung in Reifen die Vorteile eines niedrigen Rollwiderstands gepaart mit einem guten Nassrutschverhalten und einem geringen Verschleiß auf.

Die erfindungsgemäßen Kautschukvulkanisate eignen sich zur Herstellung von Formkörpern mit verbesserten Eigenschaften, z.B. für die Herstellung von Kabelmäntel, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungselementen.

5 Das erfindungsgemäße Kautschukvulkanisat kann zudem zur Herstellung von Schaumstoffen verwendet werden. Dazu werden ihr chemisch oder physikalisch wirkende Treibmittel zugefügt. Als chemisch wirkende Treibmittel kommen alle für diesen Zweck bekannten Substanzen in Betracht, wie beispielsweise Azodicarbonamid, p-Toluolsulfonylhydrazid, 4,4'-Oxybis(benzol-
10 sulfonhydrazid), p-Toluolsulfonylsemicarbazid, 5-Phenyltetrazol, N,N'-Dinitroso-pentamethylen-tetramin, Zinkcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat sowie diese Substanzen enthaltende Mischungen. Als physikalisch wirkende Treibmittel sind beispielsweise Kohlendioxid oder Halogenkohlenwasserstoffe geeignet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von ω -Mercapto- C_2 - C_6 -carbonsäureester eines mehrwertigen C_2 - C_6 -Alkohols, bei welchem mindestens 33%, bevorzugt mindestens 50% und besonders bevorzugt mindestens 66% und am meisten bevorzugt mindestens
15 75 %, jedoch mindestens 2 der Hydroxygruppen des mehrwertigen C_2 - C_6 -Alkohols mit ω -Mercapto- C_2 - C_6 -carbonsäure(n) verestert sind, wobei es sich beim mehrwertigen Alkohol vorzugsweise um Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Glycerin oder Pentaerythrit, besonders bevorzugt um Ethylenglycol, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit, und ganz besonders bevorzugt um Trimethylolpropan oder
20 Pentaerythrit handelt, wobei der ω -Mercapto- C_2 - C_6 -carbonsäureester vorzugsweise auf einer oder mehreren ω -Mercapto- C_2 - C_6 -carbonsäuren basiert, welche zwischen Thiol- und Carboxylgruppe eine lineare oder verzweigte, bevorzugt eine lineare, C_1 - C_5 - Alkandiyleinheit, bevorzugt eine C_1 - C_3 Alkandiyleinheit und ganz besonders bevorzugt eine C_2 - Alkandiyleinheit aufweist, insbesondere von einer oder mehrerer Verbindungen der Formeln I, II und III, zur Herstellung von Kautschuk-
25 mischungen, und deren Vulkanisaten insbesondere zur Herstellung von Kautschukmischungen enthaltend zumindest jeweils einen Kautschuk, ein schwefelhaltiges Alkoxysilan und einen kieselsäurebasierenden Füllstoff.

Bestimmung der Eigenschaften von Kautschukmischung bzw. Vulkanisaten:**Mooney-Viskositätsmessung:**

Die Viskosität lässt sich aus der Kraft, die Kautschuke (und Kautschukmischungen) ihrer Verarbeitung entgegensetzen, direkt bestimmen. Beim Scherscheibenviskosimeter nach Mooney wird eine geriffelte Scheibe oben und unten mit Probensubstanz umschlossen und in einer beheizbaren Kammer mit etwa zwei Umdrehungen in der Minute bewegt. Die hierzu erforderliche Kraft wird als Drehmoment gemessen und entspricht der jeweiligen Viskosität. Die Probe wird in der Regel eine Minute lang auf 100°C vorgewärmt; die Messung dauert weitere 4 Minuten, wobei die Temperatur konstant gehalten wird. Die Viskosität wird zusammen mit den jeweiligen Prüfbedingungen angegeben, beispielsweise ML (1+4) 100°C (Mooney viscosity, large rotor, Vorwärmzeit und Prüfzeit in Minuten, Prüftemperatur).

Scorch-Verhalten (Anvulkanisationszeit t₅):

Des Weiteren kann mit der gleichen Prüfung wie oben beschrieben auch das Scorch-Verhalten einer Mischung gemessen werden. Die gewählte Temperatur betrug 130°C. Der Rotor läuft solange, bis der Drehmomentwert nach Durchlaufen eines Minimums auf 5 Mooney-Einheiten relativ zum Minimumwert angestiegen ist (t₅). Je größer der Wert ist (Einheit Sekunden), umso langsamer findet die Anvulkanisation statt. In der Praxis ist meist eine Anvulkanisationszeit von mehr als 300 Sekunden vorteilhaft, welche unter Berücksichtigung von Verarbeitungssicherheit und Zeitaufwand aber weniger als 1000 Sekunden und in besonderen Fällen weniger als 500 Sekunden betragen sollte.

Rheometer (Vulkameter) Ausvulkanisationszeit 170°C/t₉₅:

Der Vulkanisationsverlauf am MDR (moving die rheometer) und dessen analytischen Daten werden an einem Monsanto-Rheometer MDR 2000 nach ASTM D5289-95 gemessen. Als Ausvulkanisationszeit, wird die Zeit bestimmt, bei der 95% des Kautschuks vernetzt ist. Die gewählte Temperatur betrug 170°C.

Bestimmung der Härte:

Zur Bestimmung der Härte der erfindungsgemäßen Kautschukmischung wurden 6 mm starke Walzfelle aus der Kautschukmischung gemäß Rezepturen der Tabelle 1 hergestellt. Aus den Walzfellen wurden Prüfkörper mit 35 mm Durchmesser geschnitten, deren Shore-Härte A mittels eines digitalen Shore-Härte-Testers (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm) bestimmt wurden. Die Härte eines Kautschukvulkanisates gibt einen ersten Hinweis über dessen Steifigkeit wieder.

Zugversuch:

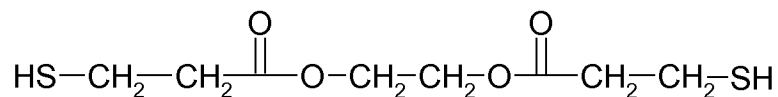
Der Zugversuch dient direkt zur Ermittlung der Belastungsgrenzen eines Elastomers und erfolgt nach DIN 53504.

Dyn. Dämpfung:

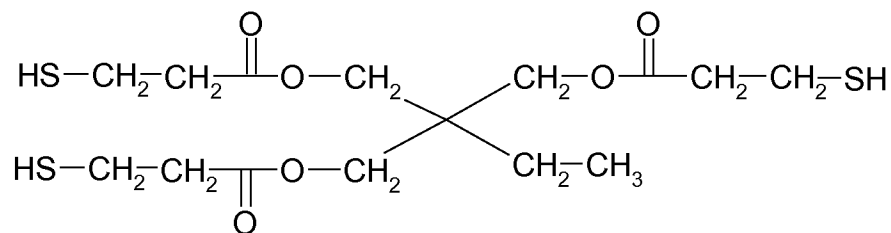
- 5 Dynamische Prüfverfahren werden zur Charakterisierung des Verformungsverhaltens von Elastomeren unter periodisch veränderten Belastungen verwendet. Eine von außen angebrachte Spannung verändert die Konformation der Polymerkette. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ wird dabei indirekt über das Verhältnis zwischen Verlustmodul G'' und Speichermodul G' bestimmt. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ (0 °C) gibt einen ersten Hinweis auf das Nassrutschverhalten und sollte
- 10 möglichst hoch sein (gute Nasshaftung), wohingegen $\tan \delta$ bei 60 bis 70 °C mit dem Rollwiderstand einhergeht und möglichst niedrig sein sollte.

Abrieb:

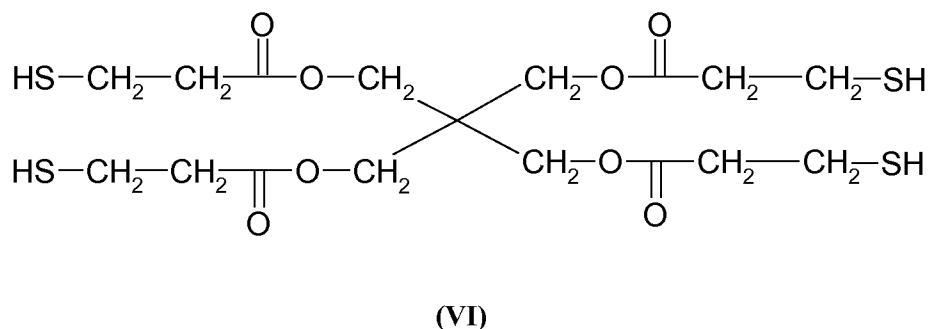
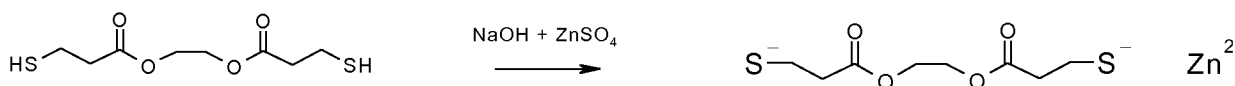
- Der Abrieb gibt einen Hinweis auf die Abnutzung und damit auf die Lebensdauer eines Produktes. Der Abrieb wurde nach DIN 53516 bestimmt. Aus ökonomischen und ökologischen Gründen ist
- 15 ein niedriger Wert anzustreben.

Verbindung 1

(IV)

Verbindung 2

(V)

Verbindung 35 Verbindung 4 Zink-Salz von Glykol-di(3mercaptopropionat)

10

Apparatur: 2000ml Vierhalskolben mit Thermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Rückflusskühler mit Gasableitungsansatz (Blasenzähler) und Schlauch, Rührwerk, pH-Elektrode

15

Vorlage: 72,7 g (0,3 mol) Glykol-di(3-mercaptopropionat) 98% ex Bruno Bock
600 ml vollentsalztes Wasser

Zulauf: 240 g (0,6 mol) NaOH-Lösung (10%ig)

Zulauf: 53,8 g (0,3 mol) ZnSO₄ x H₂O p.A.(Fa. Aldrich)

20

gelöst in 450 ml vollentsalztem Wasser

In der stickstoffgespülten Apparatur wurden das Wasser und Glykol-di(3-mercaptopropionat) vorgelegt. Dann wurde die NaOH-Lösung unter Stickstoffüberleitung bei einer Temperatur von 0-5°C in ca. 30min zugetropft und weitere 30 min nachgerührt.

25

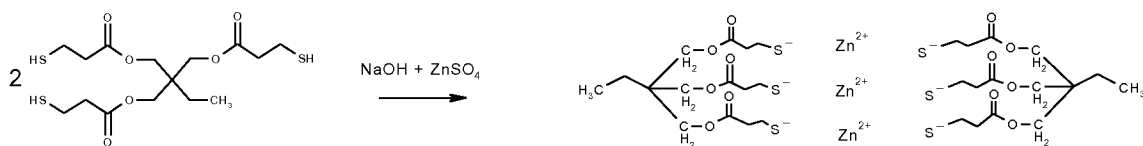
Anschließend wurde in 1h bei 0-5°C die ZnSO₄-Lsg. zugetropft und 30min nachgerührt. Das Zn-Salz wurde über eine D4-Fritte abgesaugt und mit 500ml Wasserportionen bis zu einer Leitfähigkeit von <0,3 Milli-Siemens gewaschen. Das Produkt wurde bei 50°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

30

Ausbeute: 92,4 g (102%)

Verbindung 5 Zink-Salz von Trimethylolpropan-tris (3-mercaptopropionat)

5



10

Apparatur: 2000ml Vierhalskolben mit Thermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Rückflusskühler mit Gasableitungsansatz (Blasenzähler) und Schlauch, Rührwerk, pH-Elektrode

Vorlage: 81,9 g (0,2 mol) Trimethylolpropan-tris(3-mercaptopropionat) 97% ex Bruno Bock
600 ml vollentsalztes Wasser

15

Zulauf: 215 g (0,54 mol) NaOH-Lösung (10%ig)

Zulauf: 53,8 g (0,3 mol) $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (Fa. Aldrich, 100%)
gelöst in 450 ml vollentsalztem Wasser

20

In der stickstoffgespülten Apparatur wurden das Wasser und Trimethylolpropan-tris (3-mercaptopropionat) vorgelegt. Dann wurde die NaOH-Lösung unter Stickstoffüberleitung bei einer Temperatur von 0-5°C in ca. 30min zugetropft und weitere 30min nachgerührt.

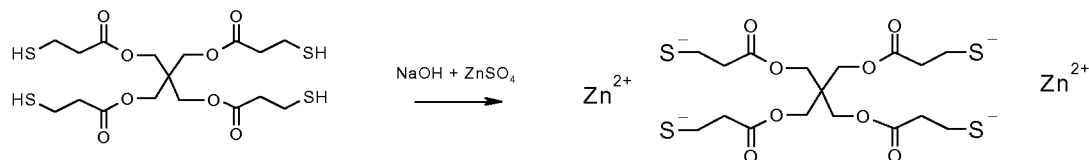
Anschließend wurde in 1h bei 0-5°C die ZnSO_4 -Lsg. zugetropft und 30 min nachgerührt. Das Zn-Salz wurde über eine D4-Fritte abgesaugt und mit 500ml Wasserportionen bis zu einer Leitfähigkeit von <0,3 Milli-Siemens gewaschen. Das Produkt wurde bei 35°C im Vakuum-trockenschrank getrocknet.

25

Ausbeute: 98,9 g (100%)

30

Verbindung 6 Zink-Salz von Pentaerythritol-tetra (3-mercaptopropionat)



35

- Apparatur: 1000ml Vierhalskolben mit Thermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Rückflusskühler mit Gasableitungsansatz (Blasenzähler) und Schlauch, Rührwerk, pH-Elektrode
- 5 Vorlage: 37,5 g (0,075 mol) Pentaerythritol-tetra(3-mercaptopropionat) 98% ex Bruno Bock
300 ml vollentsalztes Wasser
- Zulauf: 26,9 g (0,15 mol) $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (Fa. Aldrich, 100%)
gelöst in 225 ml VE-Wasser
- 10 Zulauf: 120 g (0,3 mol) NaOH-Lösung (10%ig)

In der stickstoffgespülten Apparatur wurden das Wasser und Pentaerythritol-tetra(3-mercaptopropionat) vorgelegt. Dann wurde die ZnSO_4 -Lsg. unter Stickstoffüberleitung bei einer Temperatur von 0-5°C in ca. 60min zugetropft und 30min nachgerührt.

- 15 Anschließend wurde in 1h bei 0-5°C die NaOH-Lsg. zugetropft und 30 min nachgerührt. Das Zn-Salz wurde über eine D4-Fritte abgesaugt und mit 500ml Wasserportionen bis zu einer Leitfähigkeit von <0,3 Milli-Siemens gewaschen. Das Produkt wurde bei 50°C im Vakuum-trockenschrank getrocknet.

- 20 Ausbeute: 47,0 g (102%)

Herstellung von Kautschukmischungen und Kautschukvulkanisaten

Die in Tabelle 1 aufgeführten Kautschuk-Rezepturen wurden jeweils gemäß nachfolgend beschriebenen, mehrstufigen Verfahren gemischt.

- 25 1. Mischstufe:
- BUNA[®] CB 24 und BUNA[®] VSL 5025-2 wurde in einem Innenmischer vorgelegt und ca. 30 Sekunden gemischt
 - Zugabe zwei Drittel VULKASIL[®] S, zwei Drittel SI[®] 69, zwei Drittel der Gesamtmenge an ω -Mercaptocarbonsäureestern von mehrwertigen Alkoholen, mischen für ca. 60 Sekunden
- 30
- Zugabe ein Drittel VULKASIL[®] S, ein Drittel SI[®] 69, ein Drittel der Gesamtmenge an ω -Mercaptocarbonsäureestern von mehrwertigen Alkoholen, sowie TUDALEN 1849-1, mischen ca. 60 Sekunden

Zugabe von CORAX[®] N 339, EDENOR[®] C 18 98-100, VULKANOX[®] 4020/LG, VULKANOX[®] HS/LG, ZINKWEISS ROTSIEGEL sowie ANTILUX[®] 654, mischen für ca. 60 Sekunden. Die Mischung erfolgte bei einer Temperatur von 150°C.

2. Mischstufe:

- 5 Nach Abschluss der ersten Mischstufe wurde das Mischstück von einem nachgeschalteten Walzwerk aufgenommen und zu einer Platte ausgeformt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Die Verarbeitungstemperaturen lagen hierbei unter 60°C.

3. Mischstufe:

In der dritten Mischstufe erfolgte ein Nachzwicken bei 150°C in einem Knetter.

- 10 4. Mischstufe:

Zugabe der Zusatzstoffe MAHLSCHWEFEL 90/95 CHANCEL, VULKACIT[®] CZ/C, VULKACIT[®] D/C auf einer Walze bei Temperaturen unter 80°C.

Die Kautschukmischungen wurden anschließend bei 170°C ausvulkanisiert. Die Eigenschaften der hergestellten Kautschukzubereitungen und deren Vulkanisate sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1: Kautschuk-Rezeptur

	Referenz	Kautschuk- rezeptur 1	Kautschuk- rezeptur 2	Kautschuk- rezeptur 3
BUNA CB 24	30	30	30	30
BUNA VSL 5025-2	96	96	96	96
CORAX N 339	6,4	6,4	6,4	6,4
VULKASIL S	80	80	80	80
TUDALEN 1849-1	8	8	8	8
EDENOR C 18 98-100	1	1	1	1
VULKANOX 4020/LG	1	1	1	1
VULKANOX HS/LG	1	1	1	1
ZINKWEISS ROTSIEGEL	2,5	2,5	2,5	2,5
ANTILUX 654	1,5	1,5	1,5	1,5
SI 69	6,4	6,4	6,4	6,4
VULKACIT D/C	2	2	2	2
VULKACIT CZ/C	1,5	1,5	1,5	1,5
MAHLSCHWEFEL 90/95 CHANCEL	1,5	1,5	1,5	1,5
Verbindung 1		1		
Verbindung 2			1	
Verbindung 3				1

Mengenangaben in phr (Gewichtsteile pro 100 Teile Kautschuk)

Tabelle 1a: Kautschuk-Rezeptur

	Referenz	Kautschuk- rezeptur 4	Kautschuk- rezeptur 5	Kautschuk- rezeptur 6
BUNA CB 24	30	30	30	30
BUNA VSL 5025-2	96	96	96	96
CORAX N 339	6,4	6,4	6,4	6,4
VULKASIL S	80	80	80	80
TUDALEN 1849-1	8	8	8	8
EDENOR C 18 98-100	1	1	1	1
VULKANOX 4020/LG	1	1	1	1
VULKANOX HS/LG	1	1	1	1
ZINKWEISS ROTSIEGEL	2,5	2,5	2,5	2,5
ANTILUX 654	1,5	1,5	1,5	1,5
SI 69	6,4	6,4	6,4	6,4
VULKACIT D/C	2	2	2	2
VULKACIT CZ/C	1,5	1,5	1,5	1,5
MAHLSCHWEFEL 90/95 CHANCEL	1,5	1,5	1,5	1,5
Verbindung 4		1		
Verbindung 5			1	
Verbindung 6				1

Mengenangaben in phr (Gewichtsteile pro 100 Teile Kautschuk)

Handelsname	Erläuterung	Hersteller/Vertrieb
BUNA CB 24	BR	Lanxess Deutschland GmbH
BUNA VSL 5025-2	SBR	Lanxess Deutschland GmbH
CORAX N 339	Ruß	Degussa-Evonik GmbH
VULKASIL S	Kieselsäure	Lanxess Deutschland GmbH
TUDALEN 1849-1	Mineralöl	Hansen&Rosenthal KG
EDENOR C 18 98-100	Stearinsäure	Cognis Deutschland GmbH
VULKANOX 4020/LG	N-1,3-Dimethylbutyl-N-phenyl-p-phenylendiamin	Lanxess Deutschland GmbH
VULKANOX HS/LG	2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin polymerisiert	Lanxess Deutschland GmbH
ZINKWEISS ROTSIEGEL	Zinkoxid	Grillo Zinkoxid GmbH
ANTILUX 654	Lichtschutzwachs	RheinChemie Rheinau GmbH
SI 69	Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid	Evonik Industries
VULKACIT D/C	1,3-Diphenylguanidin	Lanxess Deutschland GmbH
VULKACIT CZ/C	N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenamid	Lanxess Deutschland GmbH
MAHLSCHWEFEL 90/95 CHANCEL	Schwefel	Solvay Deutschland GmbH

Tabelle 2: Zusammenstellung der Ergebnisse

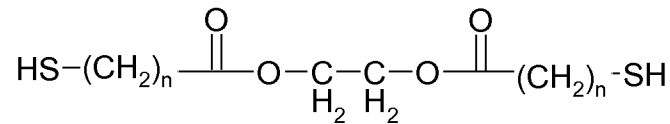
Parameter	Einheit	DIN	Referenz	Kautschuk- rezeptur 1	Kautschuk- rezeptur 2	Kautschuk- rezeptur 3
Mooney Viskosität (ML 1+4)	[ME]	53523	94	121	116	109
Mooney Anvulkanisation bei 130°C (t5)	sec	gemäß ASTM D 5289-95	602	388	398	405
Ausvulkanisation bei 170°C / t95	sec	53529	1494	1963	1671	1646
Shore A Härte bei 23°C	[Shore A]	53505	65	68	68	65
Zugfestigkeit	MPa	53504	22	20	19	18
Abrieb	mm ³	53516	65	49	52	53
Nassrutschverhalten (tan δ (0°C))	-		0,430	0,474	0,483	0,481
Rollwiderstand (tan δ (60 °C))	-		0,129	0,111	0,114	0,109

Die getesteten Vulkanisate zeigen im Vergleich zur Referenz ein sehr gutes Nassrutschverhalten (tan δ bei 0°C > 0,45) und exzellente Rollwiderstände (tan δ bei 60°C < 0,12) in Kombination mit

5 äußerst vorteilhaften Abriebwerten (< 60 mm³). Die Vulkanisate der Kautschukrezepturen 4 - 6 enthaltend Zinksalze der ω -Mercapto-C₂-C₆-carbonsäureester mehrwertiger C₂-C₆-Alkohole führten zu ähnlichen Ergebnissen wie die Kautschukrezepturen 1 – 3.

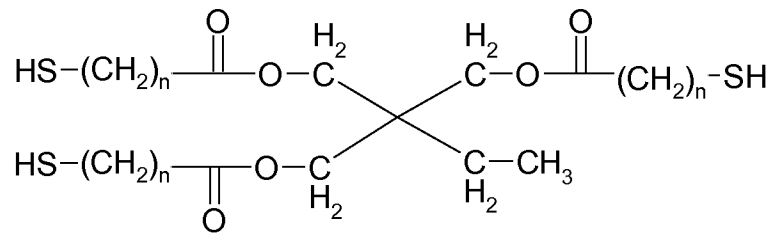
Patentansprüche:

1. Kautschukmischung enthaltend jeweils zumindest:
 - einen Kautschuk,
 - ein schwefelhaltiges Alkoxysilan,
 - 5 - einen kieselensäurebasierenden Füllstoff,
 - einen ω -Mercapto- C_2 - C_6 -carbonsäureester eines mehrwertigen C_2 - C_6 -Alkohols, bei welchem mindestens 33%, bevorzugt mindestens 50% und besonders bevorzugt mindestens 66% und am meisten bevorzugt mindestens 75%, jedoch mindestens 2 der Hydroxygruppen des mehrwertigen C_2 - C_6 -Alkohols mit ω -Mercapto- C_2 - C_6 -carbonsäure(n) verestert sind, wobei der Begriff ω -Mercapto- C_2 - C_6 -carbonsäureester eines mehrwertigen C_2 - C_6 -Alkohols auch Salze von ω -Mercapto- C_2 - C_6 -carbonsäureestern mehrwertiger C_2 - C_6 -Alkohole umfasst.
 - 10
2. Kautschukmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukmischung zusätzlich mindestens einen Vernetzer enthält.
- 15 3. Kautschukmischung gemäß Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge an ω -Mercapto- C_2 - C_6 -carbonsäureester(n) 0,1 bis 15 phr, besonders bevorzugt 0,3 bis 7 phr, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 3 phr und am meisten bevorzugt 0,7 bis 1,5 phr beträgt.
4. Kautschukmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass der mehrwertige Alkohol Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Glycerin oder Pentaerythrit, bevorzugt Ethylenglycol, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit, und besonders bevorzugt Trimethylolpropan oder Pentaerythrit ist.
- 20
5. Kautschukmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass der ω -Mercapto- C_2 - C_6 -carbonsäureester auf einer oder mehreren ω -Mercapto- C_2 - C_6 -carbonsäuren basiert, welche zwischen Thiol- und Carboxylgruppe eine lineare oder verzweigte, bevorzugt eine lineare, C_1 - C_5 - Alkandiyleinheit, bevorzugt eine C_1 - C_3 Alkandiyleinheit und ganz besonders bevorzugt eine C_2 - Alkandiyleinheit aufweisen.
- 25
6. Kautschukmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei als ω -Mercapto- C_2 - C_6 -carbonsäureester eines mehrwertigen C_2 - C_6 -Alkohols eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I),
- 30



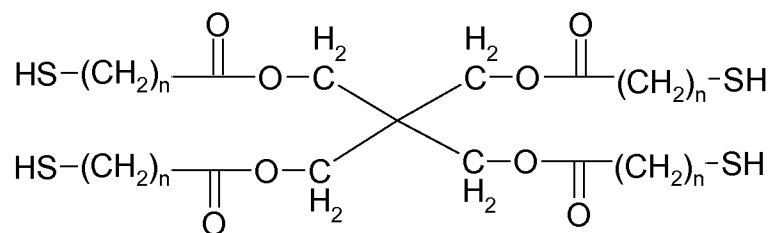
(I)

und/oder der Formel (II),



(II)

und/oder der Formel (III)



(III)

verwendet werden,

10 wobei n für 1, 2 oder 3, bevorzugt für 1 oder 2 und besonders bevorzugt für 2 steht.

7. Kautschukmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Kautschuk mindestens einen SBR-Kautschuk und mindestens einen BR-Kautschuk, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis SBR-Kautschuk:BR-Kautschuk von 60:40 bis 90:10 enthält.

15 8. Kautschukmischung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens einen NR-Kautschuk enthält, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis SBR-Kautschuk zu BR-Kautschuk zu NR-Kautschuk von 60 bis 85 : 10 bis 35 : 5 bis 20.

9. Kautschukmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtgehalt an schwefelhaltigem Alkoxysilan 2 bis 20 phr, bevorzugt 3 bis 11 phr und
20 besonders bevorzugt 5 bis 8 phr beträgt, wobei vorzugsweise das Gewichtsverhältnis von

Alkoxysilan zur Gesamtmenge an ω -Mercapto-C₂-C₆-carbonsäureester(n) eines mehrwertigen C₂-C₆-Alkohols 1,5:1 bis 20:1, besonders bevorzugt 3:1 bis 15:1 und am meisten bevorzugt 5:1 bis 10:1 beträgt.

- 5 10. Kautschukmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der kiesel säurebasierende Füllstoff aus der Gruppe Fällungskieselsäure, pyrogene Kieselsäure, natürliche Silikate und synthetische Silikate, vorzugsweise aus der Gruppe enthaltend gefällte Kieselsäuren oder Silikate mit einer spezifischen Oberfläche von 20 bis 400 m²/g, besonders bevorzugt aus der Gruppe enthaltend gefällte Kieselsäuren und Silikate mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 200 m²/g ausgewählt wird.
- 10 11. Kautschukmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Füllstoffe, insbesondere Ruße und/oder Kautschukhilfsmittel enthält ausgewählt aus der Gruppe Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Antioxidantien insbesondere Ozonschutzmittel, Flammenschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Schlagzähfestigkeitsverbesserer, Weichmacher, Tackifier, 15 Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide und Aktivatoren, insbesondere Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol und Reversionsschutzmittel, insbesondere 1,6-Bis(N,N-dibenzylthiocarbamoyl-dithio)hexan.
- 20 12. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, durch Mischen von mindestens einem Kautschuk mit mindestens einem kiesel säurebasierenden Füllstoff, einem schwefelhaltigen Alkoxysilan und mindestens einem ω -Mercapto-carbonsäureester eines mehrwertigen Alkohols, vorzugsweise durch ein mehrstufiges Mischverfahren, in welchem die Zugabe von ω -Mercapto-carbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen in der ersten Stufe des Mischprozesses und die Zugabe eines 25 oder mehrerer Vernetzer in einer späteren Mischstufe erfolgt.
13. Verfahren zur Herstellung von Vulkanisaten dadurch gekennzeichnet, dass man die Kautschukmischung gemäß einem der Ansprüche 1 – 11 vulkanisiert, vorzugsweise bei Massetemperaturen von 100 bis 200 °C, besonders bevorzugt bei Massetemperaturen von 130 bis 180 °C .
- 30 14. Vulkanisate, insbesondere Reifen und Reifenbauteile, erhältlich durch Vulkanisation der Kautschukmischungen gemäß einem der Ansprüche 1 – 11.
15. Verwendung von ω -Mercapto-C₂-C₆-carbonsäureester eines mehrwertigen C₂-C₆-Alkohols, bei welchem mindestens 33%, bevorzugt mindestens 50% und besonders bevorzugt mindestens 66% und am meisten bevorzugt mindestens 75%, jedoch mindestens 2 der

Hydroxygruppen des mehrwertigen C₂-C₆-Alkohols mit ω -Mercapto-C₂-C₆-carbonsäure(n) verestert sind,

5 wobei es sich beim mehrwertigen Alkohol vorzugsweise um Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Glycerin oder Pentaerythrit, besonders bevorzugt um Ethylenglycol, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit, und ganz besonders bevorzugt um Trimethylolpropan oder Pentaerythrit handelt,

10 wobei der ω -Mercapto-C₂-C₆-carbonsäureester vorzugsweise auf einer oder mehreren ω -Mercapto-C₂-C₆-carbonsäuren basiert, welche zwischen Thiol- und Carboxylgruppe eine lineare oder verzweigte, bevorzugt eine lineare, C₁-C₅- Alkandiyleinheit, bevorzugt eine C₁-C₃ Alkandiyleinheit und ganz besonders bevorzugt eine C₂- Alkandiyleinheit aufweist, insbesondere von einer oder mehrerer Verbindungen der Formeln I, II und III gemäß Anspruch 6, zur Herstellung von Kautschukmischungen und deren Vulkanisaten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/064493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K5/37 C08L21/00
ADD.

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

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 311 907 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 20 April 2011 (2011-04-20) claims 1-16 page 20; table 1.1 page 25; table 2.1 page 29, paragraph 137	1-15
A	EP 2 420 535 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 22 February 2012 (2012-02-22) claims 1-6 pages 10,11; tables 1,2	1-15



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

10 October 2013

Date of mailing of the international search report

17/10/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mensah, Laure

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/064493

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 2311907	A1	20-04-2011	EP	2311907 A1		20-04-2011
			EP	2491077 A1		29-08-2012
			WO	2011048034 A1		28-04-2011

EP 2420535	A1	22-02-2012	CN	102459447 A		16-05-2012
			EP	2420535 A1		22-02-2012
			US	2012041154 A1		16-02-2012
			WO	2010119708 A1		21-10-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08K5/37 C08L21/00
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08K

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 311 907 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 20. April 2011 (2011-04-20) Ansprüche 1-16 Seite 20; Tabelle 1.1 Seite 25; Tabelle 2.1 Seite 29, Absatz 137	1-15
A	EP 2 420 535 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 22. Februar 2012 (2012-02-22) Ansprüche 1-6 Seiten 10,11; Tabellen 1,2	1-15



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

10. Oktober 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/10/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mensah, Laure

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/064493

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2311907 A1	20-04-2011	EP 2311907 A1	20-04-2011
		EP 2491077 A1	29-08-2012
		WO 2011048034 A1	28-04-2011

EP 2420535 A1	22-02-2012	CN 102459447 A	16-05-2012
		EP 2420535 A1	22-02-2012
		US 2012041154 A1	16-02-2012
		WO 2010119708 A1	21-10-2010
