

(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
29. Dezember 2016 (29.12.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/207352 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 15/00 (2006.01) *C08L 21/00* (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/064667

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juni 2016 (24.06.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15174187.3 26. Juni 2015 (26.06.2015) EP

(71) Anmelder: **SCHILL + SEILACHER "STRUKTOL"**
GMBH [DE/DE]; Moorfleeter Straße 28, 22113 Hamburg
(DE).

(72) Erfinder: **BÖRGER, Volker**; Averhoffstrasse 28, 22085
Hamburg (DE). **BECKER, Dörte**; Sophie-Schoop-Weg
56, 21035 Hamburg (DE). **HENSEL, Manfred**; Danziger
Strasse 87, 21255 Tostedt (DE).

(74) **Anwalt: UEXKÜLL & STOLBERG**; Beselerstrasse 4,
22607 Hamburg (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST,
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)



WO 2016/207352 A1

(54) **Title:** RUBBER COMPOSITION THAT CAN BE CROSS-LINKED BY MEANS OF AMINE AND THAT HAS A LIGHT-COLORED FILLER

(54) **Bezeichnung :** MIT AMIN VERNETZBARE KAUSCHUKZUSAMMENSETZUNG MIT HELLEM FÜLLSTOFF

(57) **Abstract:** The invention relates to a vulcanizable rubber composition, which comprises a) one or more rubbers that can be cross-linked by means of amine, b) one or more light-colored fillers, and c) one or more polyorganosiloxanes having at least two NH₂ groups per molecule. The total amount of organosilane is restricted in the rubber compositions. After vulcanization, the rubber compositions exhibit good compression set.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung, die a) einen oder mehrere mit Amin vernetzbare Kautschuke, b) einen oder mehrere helle Füllstoffe, und c) ein oder mehrere Polyorganosiloxane mit mindestens zwei NH₂-Gruppen je Molekül umfasst. In den Kautschukzusammensetzungen ist die Gesamtmenge an Organosilan beschränkt. Die Kautschukzusammensetzungen ergeben nach Vulkanisation einen guten Druckverformungsrest.

- 1 -

**Mit Amin vernetzbare Kautschukzusammensetzung
mit hellem Füllstoff**

Die vorliegende Erfindung betrifft vulkanisierbare Kautschukzusammensetzungen mit einem Gehalt an Kautschuk, der einer Aminvernetzung zugänglich ist. Die Kautschukzusammensetzung enthält ferner hellen Füllstoff. Ferner betrifft die Erfindung einen vulkanisierten Kautschuk, der durch Vulkanisieren der Kautschukzusammensetzung erhältlich ist. Darüber hinaus betrifft die Erfindung die Verwendung von NH_2 -funktionalisierten Polyorganosiloxanen in einer vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzung zur Senkung des Druckverformungsrests des vulkanisierten Kautschuks.

Kautschuke, die mit Diaminen vulkanisierbar sind, lassen sich im Allgemeinen zu Vulkanisaten mit guter Kältebeständigkeit, hoher Hitzebeständigkeit und guten mechanischen Eigenschaften verarbeiten. Zur Vernetzung mit Amin basieren diese Kautschuke auf Monomeren mit funktioneller Gruppe. Typischerweise handelt es sich bei der funktionellen Gruppe um eine Carbonsäuregruppe. Die bekanntesten Polymere, die einer Aminvernetzung zugänglich sind, sind Acrylatkautschuke (ACM), wie sie beispielsweise von Unimatec und von Zeon hergestellt werden, sowie Ethylen-Acrylat-Kautschuke (AEM), wie sie beispielsweise von DuPont erhältlich sind. Außerdem kann Hydrierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (HNBR-Kautschuk, z.B. von Zeon) mittels Amin vernetzt werden.

Die Vernetzung während der Vulkanisation läuft typischerweise über die Reaktion mit einem primären Diamin ab, welches mit der Vernetzungsstelle in der Polymerhauptkette eine Amidfunktionalität bildet. Nach dem Vernetzen werden die Kautschukzusammensetzungen in der Regel noch über mehrere Stunden bei beispielsweise etwa 175°C getempert. Dabei wird durch die

- 2 -

Reaktion einer Amidgruppe mit einer Carboxylfunktionalität in der Polymerkette eine Imidfunktionalität erzeugt.

Die Verwendung von hellen Füllstoffen in derartigen Kautschukzusammensetzungen ist nicht weit verbreitet, weil helle Füllstoffe zu einer Verschlechterung des Druckverformungsrests führen. Durch die Verwendung von Organosilanen ist es allerdings möglich, den Druckverformungsrest zu verbessern.

Der Druckverformungsrest ist eine wichtige Kenngröße beispielsweise für Dichtungen, die eine hohe Rückstellkraft benötigen. Der Parameter definiert das Verhalten eines elastomeren Prüfkörpers bei einer konstanten Verformung und anschließender Entspannung über einen bestimmten Zeitraum bei einer bestimmten Temperatur. Ermittelt wird die Rückstellkraft eines elastomeren Prüfkörpers. Typische Zeiträume für eine Druckverformungsrest-Untersuchung sind 24 h bis 2000 h bei Temperaturen bis 200°C. Nach der Entspannung werden die Probekörper über einen definierten Zeitraum bei Raumtemperatur gelagert und anschließend wieder die Höhe ermittelt. Daraus lässt sich die bleibende Verformung errechnen.

Je mehr der elastomere Probekörper in der Lage ist, seine ursprüngliche Höhe wieder zu erreichen, desto niedriger ist der Wert für den Druckverformungsrest. Ein Druckverformungsrest von 0% bedeutet, dass die vor der Verformung ermittelte Dicke wieder erreicht wird, während ein Druckverformungsrest von 100% anzeigt, dass keine Rückstellung erfolgt. Die Bestimmung des Druckverformungsrestes erfolgt in der vorliegenden Beschreibung gemäß DIN ISO 815.

In der Kautschuktechnologie ist allgemein die Verwendung von Organosilanen weit verbreitet, um eine Verbindung zwischen verstärkenden Füllstoffen (beispielsweise hellen Füllstoffen, wie Kieselsäure) mit dem eingesetzten Polymer herzustellen.

Geeignete Kieselsäuren tragen auf der Oberfläche Silanol (SiOH)-Gruppen, die mittels Kondensation und unter Wasserabspaltung mit den Alkoxygruppen eines Organosilans reagieren können, wodurch eine kovalente Bindung zwischen Kieselsäurefüllstoff und Silan hergestellt wird.

Derartige Organosilane sind beispielsweise Verbindungen, die neben funktionellen Alkoxygruppen zur Anbindung an den Füllstoff eine Funktionalität tragen, die mit dem Polymer eine Bindung eingehen kann. In der Kautschukverarbeitung sind u.a. schwefelhaltige Silane wie beispielsweise Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfid weit verbreitet, während bei der Peroxidvernetzung vinylhaltige Organosilane (beispielsweise Vinyltriethoxysilan) und bei der Aminvernetzung Organosilane mit Aminopropylfunktionalität zum Einsatz kommen (beispielsweise 3-Aminopropyltriethoxysilan).

In HNBR-Kautschukmischungen für die Aminvernetzung ist es mit hellen Füllstoffen auch ohne die Verwendung eines Organosilans möglich, relativ gute Ergebnisse für den Druckverformungsrest zu erhalten. Die im Vulkanisat erzielten Werte für die Zugfestigkeit und Bruchdehnung sind dann akzeptabel. Durch die Zugabe beispielsweise eines Amino-Silans ist es dann möglich, den Druckverformungsrest weiter zu verbessern, allerdings fallen die weiteren physikalischen Kennzahlen wie Zugfestigkeit und Reißdehnung schlechter aus. Insbesondere die Reißdehnung wird stark verringert.

Die EP 2 151 479 A1 offenbart Polyorganosiloxane mit 3 oder mehr Siloxaneinheiten, die i) mindestens einen organischen Anteil R^1 , wobei R^1 mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung aufweist, und ii) mindestens einen Kohlenwasserstoffanteil R^2 aufweisen, wobei R^2 eine Kettenlänge von 5 bis 50 Kohlenstoffatomen besitzt. Die EP 2 354 145 A1 betrifft die Verwendung von Polyorganosiloxanen mit 3 oder mehr

- 4 -

Siloxaneinheiten, die i) mindestens einen organischen Anteil R^1 aufweisen, wobei R^1 mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung aufweist, und wobei die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffanteilen mit einer Kettenlänge von 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ausgeschlossen ist, als Additiv bei der Verarbeitung von Kautschuk. Die Polyorganosiloxane werden bei der Verarbeitung und Vulkanisation von Kautschuk eingesetzt und reaktiv in diesen eingebunden. Sie ergeben eine Senkung der Viskosität des Kautschuks bei der Verarbeitung und gegebenenfalls eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks.

Die EP 2 660 285 A1 offenbart die Vulkanisation von Kautschukzusammensetzungen, die einen Nitrilkautschuk mit Carboxylgruppe und ein reaktives Silikonöl enthalten. Diese Zusammensetzungen lassen sich zu vernetzten Kautschuken mit geringer Oberflächenreibung verarbeiten, die selbst in Kontakt mit Öl die normalen physikalischen Eigenschaften besitzen. Beispielhafte funktionelle Gruppen des reaktiven Silikonöls gemäß EP 2 660 285 A1 sind Hydroxy-, Amino-, Mercapto-, Epoxy-, Carboxyl- und (Meth)Acryl-Gruppen.

In der EP 2 660 285 A1 werden beispielhafte Zusammensetzungen mit einem Gehalt an hellem Füllstoff beschrieben, die ferner eine vergleichsweise hohe Menge des reaktiven Silikonöls enthalten (5 bis 15 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk, phr), und darüber hinaus typischerweise 1 phr 3-Aminopropyltriethoxysilan. Das reaktive Silikonöl ist mit einer NH_2 -Gruppe einfach funktionalisiert, dadurch ist es nicht in der Kautschukmatrix fixiert und kann als relativ unpolares Material zu einem gewissen Maß aus der relativ polaren Kautschukmatrix diffundieren und somit den Reibungskoeffizienten herabsetzen. Die Verbesserung im Druckverformungsrest ist gering.

- 5 -

Demzufolge hat der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu Grunde gelegen, Kautschukzusammensetzungen bereitzustellen, die helle Füllstoffe enthalten und die sich zu Vulkanisaten mit guten mechanischen Kennwerten verarbeiten lassen. Die Vulkanisate sollen insbesondere einen guten Druckverformungsrest haben.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die physikalischen Eigenschaften von mit Amin vulkanisierbaren Kautschuken, die helle, verstärkende Füllstoffe enthalten, durch die Zugabe von bestimmten funktionalisierten Silikonölen (Polyorganosiloxanen) positiv beeinflusst werden. Durch die erfindungsgemäße Zugabe der mindestens zweifach mit NH_2 funktionalisierten Polyorganosiloxane ist es vor allem möglich, hohe Zugfestigkeiten in Verbindung mit akzeptabler Reißdehnung zu erhalten und den Druckverformungsrest zu verbessern. Erfindungsgemäß kommt man vorteilhafterweise nicht nur mit wenig oder ohne zugesetztes Organosilan aus, sondern die geringe Menge oder das Weglassen von Organosilan verbessert die physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate dahingehend, dass sich - verglichen mit der ausschließlichen Verwendung eines Organosilans in üblichen Konzentrationen - ein deutlich ausgewogeneres Gleichgewicht zwischen Druckverformungsrest, Reißdehnung und Zugfestigkeit ergibt. Es wird davon ausgegangen, dass die mindestens zweifache Funktionalisierung mit einer NH_2 -Gruppe bei den gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzten Polyorganosiloxanen dazu führt, dass die physikalischen Eigenschaften (wie Druckverformungsrest) entscheidend verbessern werden. Im Gegensatz dazu ist das in der EP 2 660 285 A1 beispielhaft erwähnte reaktive Silikonöl nur einfach mit einer NH_2 -Gruppe funktionalisiert und entsprechend einfach mit der Kautschukmatrix verknüpft und hat nicht die Möglichkeit, eine zweite Verknüpfung oder Vernetzung aufzubauen.

- 6 -

Erfindungsgemäß kann mit einer Vielzahl von Additiven (einschließlich weiteren Füllstoffen, wie Ruß) gearbeitet werden, was außerordentlich vorteilhaft ist.

Darüber hinaus ist es durch die erfindungsgemäße Zugabe der NH₂-funktionalisierten Polyorganosiloxane möglich, die Verarbeitbarkeit der Kautschukzusammensetzungen zu verbessern. Es werden beispielsweise positive Effekte hinsichtlich des Release-Verhaltens von Metalloberflächen beobachtet. Außerdem wird durch Verringerung der Mooney-Viskosität das Fließen der Zusammensetzungen verbessert.

Gemäß einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung, die umfasst

- a) einen oder mehrere mit Amin vernetzbare Kautschuke,
- b) einen oder mehrere helle Füllstoffe und
- c) ein oder mehrere Polyorganosiloxane mit mindestens zwei NH₂-Gruppen je Molekül,

wobei

- (i) die Gesamtmenge an Komponente c) 0,1 bis 8 Gewichtsteile beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente b), und
- (ii) die Gesamtmenge an Organosilan in der Kautschukzusammensetzung höchstens 4 Gewichtsteile beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente b).

Die vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung wird vorzugsweise hergestellt durch Mischen von a) einem oder mehreren mit Amin vernetzbaren Kautschuken, b) einem oder mehreren hellen Füll-

stoffen und c) einem oder mehreren Polyorganosiloxanen mit mindestens zwei NH₂-Gruppen je Molekül, und gegebenenfalls Zusätzen der optional vorhandenen und nachfolgend beschriebenen weiteren Bestandteile.

1) Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung

a) Mit Amin vernetzbarer Kautschuk

Die erfindungsgemäße vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung umfasst a) einen oder mehrere mit Amin vernetzbare Kautschuke. Der mit Amin vernetzbare Kautschuk ist vorzugsweise ausgewählt aus AEM-, ACM- und HNBR-Kautschuken.

ACM-Kautschuke sind Copolymere bestehend aus bestimmten Acrylaten wie beispielsweise Ethylacrylat, n-Butylacrylat und Alkoxyethylacrylaten. Durch die Abstimmung der eingesetzten Acrylate und von deren Mengenverhältnis werden die gewünschten Eigenschaften wie Temperaturstabilität oder Beständigkeit gegen bestimmten Fluids im Motorraum eines Autos erreicht. Beispielhafte Acrylatkautschuke sind in der EP 2 660 285 A1 beschrieben.

In die Polymerkette von ACM-Kautschuken ist eine Vernetzungsstelle eingebaut, wie beispielsweise eine Carboxylgruppe. Es sind auch ACM-Typen verfügbar, die mittels Diaminen vernetzt werden können, wobei das verwendete Vernetzungsmonomer nicht genannt wird. Durch die Auswahl der Monomere ist es möglich, die Temperaturstabilität von Acrylatkautschuken zu steigern. Solche Typen werden als HT-ACM Kautschuk vermarktet.

AEM-Kautschuke sind Copolymere von Ethylen und Methylacrylat und mit einer Vernetzungsstelle, typischerweise einer Carboxylfunktionalität. Durch das Einstellen eines bestimmten Mengenverhältnisses von Ethylen und Methylacrylat lassen sich die Eigenschaften bei bestimmten Temperaturen und die Beständigkeit gegen bestimmte Flüssigkeiten (Motoröle und aggressive

Medien im Motorraum) steuern. Beispielsweise erhöht eine Erhöhung des Methylacrylatgehaltes die Beständigkeit gegen unpolare Motorenöle.

HNBR-Kautschuke basieren auf den Monomeren Acrylnitril und Butadien. Traditionell sind HNBR-Kautschuke mit Peroxiden und Schwefel vernetzbar. Sie werden durch den Gehalt an Acrylnitril beschrieben. Ein hoher Acrylnitrilgehalt führt zu einer besseren Beständigkeit gegen bestimmte flüssige Medien. Auch wird die Zugfestigkeit positiv beeinflusst. Je höher der Gehalt an Doppelbindungen in der Polymerkette ist, desto zugänglicher ist der jeweilige HNBR-Kautschuk für eine Schwefelvernetzung. HNBR-Kautschuke für die Vernetzung mit Diaminen verfügen neben den Monomeren Acrylnitril und Butadien in der Hauptkette noch über eine geeignete Vernetzungsstelle für die Aminvernetzung. HNBR-Kautschuke sind beispielsweise von Zeon erhältlich. Die verfügbaren Typen (Zetpol HP) unterscheiden sich im Acrylnitrilgehalt. Ein niedriger Acrylnitrilgehalt erhöht die Tieftemperaturstabilität, während ein hoher Acrylnitrilgehalt sehr gut geeignet ist, um die Beständigkeit gegen unpolare Flüssigkeiten, Mineralöle oder Schmierstoffe zu verbessern.

Bevorzugt beträgt die Menge an Komponente a), das heißt die Gesamtmenge an mit Amin vernetzbarem Kautschuk, 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzung, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 70 Gew.-%.

b) Heller Füllstoff

Als Komponente b) enthält die erfindungsgemäße vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung einen oder mehrere helle Füllstoffe. Bevorzugte helle Füllstoffe sind ausgewählt aus Kieselsäure, Silikaten, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid

und Magnesiumhydroxid. Diese Füllstoffe können mit Silan oberflächenbehandelt sein.

Besonders bevorzugte helle Füllstoffe sind ausgewählt aus Kieselsäure, Silikaten und Calciumcarbonat.

Insbesondere handelt es sich bei Komponente b) um Kieselsäure.

Vorzugsweise ist Komponente b) in der erfindungsgemäßen vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzung in einer Menge von 5 bis 200 Gewichtsteilen vorhanden, vorzugsweise 10 bis 100 Gewichtsteilen, wie 15 bis 90 Gewichtsteilen, bevorzugter 20 bis 80 Gewichtsteilen, insbesondere 30 bis 70, wie 40 bis 60 Gewichtsteilen, beispielsweise etwa 50 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk.

c) NH₂-funktionalisiertes Polyorganosiloxan

Darüber hinaus enthält die erfindungsgemäße vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung c) ein oder mehrere funktionalisierte Polyorganosiloxane mit mindestens zwei NH₂-Gruppen je Molekül.

Vorzugsweise weist das Polyorganosiloxan mit mindestens zwei NH₂-Gruppen je Molekül die Struktureinheit I auf



In dieser Siloxaneinheit, die gemäß der vorliegenden Erfindung mit einem Rest mit NH₂-Gruppe funktionalisiert ist, ist

x gleich 1, 2 oder 3, und ist vorzugsweise 1;

a gleich 0, 1 oder 2, und ist vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1;

- 10 -

R ein einwertiger Rest ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl oder Hydroxy, und R ist besonders bevorzugt Methyl oder Hydroxy, insbesondere Methyl; und

R¹ ein einwertiger organischer Rest mit NH₂-Funktionalisierung.

R¹ ist vorzugsweise ausgewählt aus

- x) -R²-NH₂;
- y) -R²-N(R³)-NH₂, und
- z) -R²-N(R³)-R⁴-NH₂,

wobei

R² und R⁴ unabhängig voneinander eine Alkylen- oder Alkylenoxygruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, vorzugsweise eine Alkylengruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, und

R³ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist.

Vorzugsweise befinden sich die mindestens zwei NH₂-Gruppen je Polyorganosiloxanmolekül in verschiedenen Gruppen R¹. Besonders bevorzugt befinden sich die mindestens zwei NH₂-Gruppen je Polyorganosiloxanmolekül in verschiedenen Struktureinheiten I. Insbesondere befinden sich die mindestens zwei NH₂-Gruppen je Polyorganosiloxanmolekül in verschiedenen Struktureinheiten I^D.

Besonders bevorzugt ist R¹ x) -R²-NH₂, wobei R² eine Alkylen-Gruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist, vorzugsweise eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine Prop-1,3-diylgruppe. R¹ ist also besonders bevorzugt Aminopropyl, NH₂(CH₂)₃-.

- 11 -

Bevorzugte Struktureinheiten I mit $x = 1$ sind eine seitenständige (difunktionelle, brückenständige) Struktureinheit des Typs D mit $a = 1$:

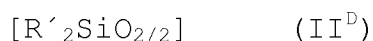


und eine terminale (endständige) Struktureinheit I des Typs M mit $a = 2$:



Es ist besonders bevorzugt, dass die erfindungsgemäß vorhandenen Gruppen R^1 mit NH_2 -Funktionalität in seitenständigen Struktureinheiten des Typs I^{D} angeordnet sind. Derartige erfindungsgemäß eingesetzte Polyorganosiloxane sind leichter zugänglich als Polyorganosiloxane mit NH_2 -Gruppen an terminalen Siloxangruppen (d.h. des Typs I^{M}).

Neben der erwähnten und gemäß der vorliegenden Erfindung vorhandenen funktionalisierten Struktureinheit I (insbesondere vom seitenständigen Typ I^{D}) mit einem Rest mit NH_2 -Gruppe weisen erfindungsgemäß eingesetzte Polyorganosiloxane vorzugsweise darüber hinaus die seitenständige Struktureinheit II vom Typ D auf:



wobei die Reste R' gleich oder verschieden sind (und vorzugsweise gleich sind) und ausgewählt sind aus linearen, verzweigten oder cyclischen organischen Resten, die über ein Sauerstoffatom gebunden sein können, und wobei die Reste R' vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl oder Phenyl sind, insbesondere Methyl.

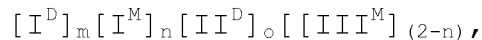
- 12 -

Bevorzugt ist (sind) in dem erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxan auch eine oder - was besonders bevorzugt ist - zwei terminale Struktureinheiten III vom Typ M vorhanden:



wobei die Reste R'' gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus Hydroxy und linearen, verzweigten oder cyclischen organischen Resten, die über ein Sauerstoffatom gebunden sein können, und wobei die Reste R'' vorzugsweise Hydroxy, Methyl, Ethyl, Propyl oder Phenyl sind, insbesondere Hydroxy oder Methyl. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Reste R'' gleich und sind Methylgruppen. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist III^M gleich [(CH₃)₂(HO)SiO_{1/2}].

Eine bevorzugte Struktur eines erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxans ist demnach wie folgt:



wobei

- (i) m im Bereich von 0 bis 40 liegt und n 0, 1 oder 2 sein kann, mit der Maßgabe, dass die Summe (m + n) mindestens 2 beträgt, und wobei die Summe (m + n) vorzugsweise im Bereich bis 20 liegt,
- (ii) o im Bereich von 0 bis 1000 liegt und
- (iii) die Summe (m + o + 2) mindestens 3 beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Summe der funktionalisierten Siloxaneinheiten in den erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxanen (m + n) 2,0 bis 15, bevorzugter 2,5 bis 10, wie beispielsweise 3,0 bis 8,0, insbesondere 4,0 bis 6,0.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist n gleich Null (0), das heißt die Funktionalisierung R^1 ist in dem Polyorganosiloxan bevorzugt (im Wesentlichen ausschließlich) in seitenständigen Struktureinheiten I^D enthalten. In dieser bevorzugten Ausführungsform ist m 2,0 bis 15, bevorzugter 2,5 bis 10, wie beispielsweise 3,0 bis 8,0, insbesondere 4,0 bis 6,0.

Dabei sind die seitenständigen und NH_2 -funktionalisierten Struktureinheiten I^D in dem erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxan typischerweise und vorzugsweise nicht als Block angeordnet, sondern entlang der Polysiloxankette statistisch verteilt.

Für den Fachmann ist außerdem klar, dass die Parameter m , n und o Durchschnittswerte darstellen, weil die erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxane bei der Herstellung typischerweise nicht als einheitliche Verbindungen erhalten werden.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform ist n gleich 1 oder 2 und vorzugsweise 2, das heißt die Funktionalisierung R^1 ist in dem Polyorganosiloxan (zumindest auch) in monofunktionalen (endständigen, terminalen) Struktureinheiten I^M enthalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt die Gesamtzahl der Siloxaneinheiten der erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxane ($m + o + 2$) 25 bis 1000, bevorzugter 35 bis 300, insbesondere 45 bis 200, wie 55 bis 155.

Die Zahl der nicht mit Gruppen R^1 substituierten seitenständigen Siloxaneinheiten II^D (d.h. o) in den erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxanen beträgt vorzugsweise 20 bis 1000, bevorzugter 30 bis 300, insbesondere 40 bis 200, wie 50 bis 150.

Erfindungsgemäß eingesetzte NH_2 -funktionalisierte Polyorganosiloxane können als bei Raumtemperatur (25°C) flüssige Verbindungen mit einer hohen Viskosität vorliegen.

Vorzugsweise liegt die Gesamtmenge an erfindungsgemäß NH_2 -funktionalisiertem Polyorganosiloxan, das heißt die Menge an Komponente c), im Bereich von 0,2 bis 7,0 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,5 bis 6,5 Gewichtsteilen, bevorzugter 1,0 bis 6,0 Gewichtsteilen, insbesondere 1,5 bis 5,5, wie 2,0 bis 5,0 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente b).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt die Gesamtmenge der Komponente c) 0,1 bis 5,0 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 4,5 Gewichtsteile, bevorzugter 0,8 bis 4,0 Gewichtsteile, bevorzugter 1,0 bis 3,5 Gewichtsteile, insbesondere 1,5 bis 3,0 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk (phr).

Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxane sind im Stand der Technik bekannt, wobei u.a. auf die EP 2 660 285 A1 verwiesen wird.

d) Aminvernetzer

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung ferner d) einen oder mehrere Aminvernetzer, wobei der Aminvernetzer vorzugsweise ein Diamin ist, bevorzugt ein aliphatisches oder ein aromatisches Diamin.

Vorzugsweise handelt es sich somit bei dem mit Amin vernetzbaren Kautschuk um einen mit Diamin vernetzbaren Kautschuk.

Bevorzugt ist das aliphatische Diamin ausgewählt aus Hexamethyldiamin und Hexamethyldiamincarbat, wobei Komponente b) insbesondere Hexamethyldiamincarbat ist.

Bevorzugte aromatische Diamine sind 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propan, 4,4-Diaminodicyclohexylmethan und 4,4-Diaminodiphenylether.

Erfindungsgemäß ist bevorzugt, dass die Menge der Komponente d) 0,1 bis 10 Gewichtsteile beträgt, vorzugsweise 0,2 bis 8 Gewichtsteile, bevorzugter 0,3 bis 7 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk.

Weitere Bestandteile

Neben den bereits erwähnten Bestandteilen a) bis d) enthält die erfindungsgemäße vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung ferner vorzugsweise

- e) 0 - 200 Gewichtsteile einen oder mehrere andere Füllstoffe, bevorzugt Ruß, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk (phr),
- f) 0 - 100 phr Weichmacher,
- g) 0 - 8 phr Verarbeitungshilfe, wobei die Verarbeitungshilfe vorzugsweise ausgewählt aus Stearinsäure, Octadecylamin, Phosphorsäureestern und Gemischen davon,
- h) 0 - 8 phr Alterungsschutzmittel und/oder
- i) 0 - 10 phr Beschleunigungssystem.

j) Begrenzte Menge Organosilan

Erfindungsgemäß ist die Menge an Organosilan beschränkt, und zwar insbesondere die Menge an mit Aminogruppen funktionalisiertem Organosilan.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist die Anwesenheit eines oder mehrerer Polyorganosiloxane mit mindestens zwei NH₂-Gruppen je Molekül vorgeschrieben. Polyorganosiloxane zeichnen sich dadurch aus, dass sie Si-O-Ketten enthalten, d.h. dass die Siliziumatome mit benachbarten Siliziumatomen durch ein Sauerstoffatom verknüpft sind. Demgegenüber zeichnen sich Organosilane, deren Menge erfindungsgemäß beschränkt ist, dadurch aus, dass sie keine Si-O-Si-Bindungen besitzen. Beispiele für Organosilane, deren Menge erfindungsgemäß beschränkt ist, sind 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, Bis-(3-triethoxysilylpropyl)amin und Bis-(3-trimethoxysilylpropyl)amin.

Die Gesamtmenge an Organosilan in der erfindungsgemäßen vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzung beträgt höchstens 4 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente b). Vorzugsweise beträgt die Gesamtmenge höchstens 3,5 Gewichtsteile, wie höchstens 3 Gewichtsteile, bevorzugter höchstens 2,5 Gewichtsteile, wie höchstens 2,0 Gewichtsteile oder höchstens 1,5 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente b).

Besonders bevorzugt beträgt die Gesamtmenge an Organosilan in der erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung höchstens 1,0 Gewichtsteile, besonders bevorzugt höchstens 0,7 Gewichtsteile, insbesondere höchstens 0,5 oder höchstens 0,3 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente b).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Gesamtmenge an Organosilan in der Kautschukzusammensetzung beschränkt auf höchstens 2 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk. Bevorzugt beträgt die Menge an Organosilan höchstens 1,5 Gewichtsteile, wie höchstens 1,0 Gewichtsteile, insbesondere höchstens 0,5 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk.

2) Verwendung der mit NH₂-Gruppen funktionalisierten Polyorganosiloxane

Die mit mindestens zwei NH₂-Gruppen funktionalisierten Polyorganosiloxane werden erfindungsgemäß zur Verbesserung des Druckverformungsrests eingesetzt. In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung somit die Verwendung von Polyorganosiloxanen mit mindestens zwei NH₂-Gruppen je Molekül in einer vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzung, die umfasst

- a) einen oder mehrere mit Amin vernetzbare Kautschuke und
- b) einen oder mehrere helle Füllstoffe,

wobei

- (i) die Gesamtmenge an Polyorganosiloxan mit mindestens zwei NH₂-Gruppen je Molekül in der Kautschukzusammensetzung 0,1 bis 8 Gewichtsteile beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente b), und
- (ii) die Gesamtmenge an Organosilan in der Kautschukzusammensetzung höchstens 4 Gewichtsteile beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente b),

zur Senkung des Druckverformungsrests des vulkanisierten Kautschuks.

Die Erfindung betrifft darüber hinaus ein Verfahren zur Vulkanisation von Kautschuk, bei dem die erfindungsgemäße vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung bei einer Temperatur von beispielsweise 120°C bis 250°C vulkanisiert wird.

3) Vulkanisierter Kautschuk und Artikel

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung einen vulkanisierten Kautschuk, der durch Vulkanisieren der vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzung erhältlich ist.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung einen Artikel, der den erfindungsgemäßen vulkanisierten Kautschuk umfasst. Beispielhafte Artikel sind solche Komponenten, die über längere Zeiträume hohen Temperaturen ausgesetzt werden und darüber hinaus gegen aggressive Medien beständig sein müssen. Dies ist insbesondere in Automobilanwendungen der Fall, beispielsweise für Schläuche im Motorraum, Dichtungen im Motorraum, Ölwannendichtungen, Gelenkmanschetten, Isolierungen für Verbindungsleitungen oder für Dämpfungselemente.

Die Vorteile der Erfindung ergeben sich insbesondere aus den folgenden Beispielen. Alle Mengenangaben beziehen sich, wenn nichts Anderes angegeben ist, auf das Gewicht.

Beispiele

Es wurden die folgenden Chemikalien eingesetzt (Tabelle 1).

Markenname	Erläuterung	Hersteller/ Lieferant
Zetpol ZPT 136	HNBR-Kautschuk für die Aminvernetzung (35% Acrylnitrilgehalt), Iodzahl: 12 g/100 g)	Zeon
Hytemp AR 12	HT-ACM Kautschuk	Zeon
Vamac GLS	AEM-Kautschuk, Mooney Viskosität ML1'+4' bei 100°C = 18,5 MU	DuPont
Ultrasil VN2 GR	Fällungskieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 130 m ² /g (Mehrpunktmethode in Anlehnung an ISO 9277)	Evonik Industries

Markenname	Erläuterung	Hersteller/ Lieferant
Amino-Silan	3-Aminopropyltriethoxysilan	Evonik Industries
Alcanplast TOTM	Trimellithsäuretrimethylester, Weichmacher	ChemSpec Ltd.
Alchem MBPA (CDPA)	4-(1-methyl-1-phenylethyl)-N-[4-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-phenyl]anilin, Alterungsschutzmittel	ChemSpec Ltd.
Edenor ST1	Stearinsäure, Verarbeitungshilfe	Emery Oleochemicals
Vanfre VAM	Polyoxyethylen-Octadecylether-Phosphat, Verarbeitungshilfe	Vanderbilt Chemicals LLC
DIAK#1	Hexamethyldiamincarbamat, Vernetzer	DuPont Chemicals
Rhenogran XLA-60	Beschleuniger für die Aminvernetzung	RheinChemie Rheinau GmbH, Mannheim
Luvomaxx CDPA	Alterungsschutzmittel 4-(1-methyl-1-phenylethyl)-N-[4-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)phenyl]-anilin	Lehmann & Voss & Co.
Armeen 18 D	Octadecylamin, Verarbeitungshilfe	AkzoNobel Deutschland
Struktol KW 759	Polyetheradipat, Weichmacher	Schill+Seilacher „Struktol“ GmbH
Vulcofac ACT 55	Aktivator/Beschleuniger für die Aminvernetzung, tertiärer Aminkomplex	Safic Alcan
Corax N550	Ruß	Orion Engineered Carbons

Tabelle 1

Ferner wurden die folgenden Polyorganosiloxane erfindungsgemäß eingesetzt:

POS 1-4

Ein Polydimethylsiloxan mit x Dimethylsiloxaneinheiten, das zudem in der Seitenkette statistisch verteilt y primäre Amine mit einem Propyl-Spacer (d.h. R^1 ist Aminopropyl) trägt:

POS 1,2:	$x = 100$	$y = 4$
POS 3:	$x = 100$	$y = 2$
POS 4:	$x = 200$	$y = 8$

POS 5

Ein Polydimethylsiloxan mit 100 Dimethylsiloxaneinheiten, das zudem in der Seitenkette statistisch verteilt 4 Gruppen vom Typ Aminopropyl-Aminoethyl trägt. Folglich befinden sich in jeder funktionellen Gruppe eine sekundäre Amin (NH)- und eine primäre Amin (NH_2)-Gruppe.

Testmethoden

Mooney Viskosität: ISO 289-1 Unvulkanisierter Kautschuk - Bestimmungen unter Verwendung eines Scherscheiben-Viskosimeters - Teil 1: Bestimmung der Mooney-Viskosität

Shore A-Härte: DIN ISO 7619-1:2012-02 Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung der Eindringhärte - Teil 1: Durometer-Verfahren (Shore-Härte)

Zugfestigkeit/Spannungswerte/Bruchdehnung: DIN 53504 Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Bestimmung von Zugfestigkeit, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Spannungswerten im Zugversuch

Weiterreißwiderstand: DIN ISO 34-1 DIN Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung des Weiterreißwiderstandes - Teil 1: Streifen-, winkel- und bogenförmige Probekörper

Druckverformungsrest: DIN ISO 815 Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung des Druckverformungsrestes - Teil 1: Bei Umgebungstemperaturen oder erhöhten Temperaturen

Beispiel 1 (mit HNBR-Kautschuk)

Eine Mischung von 100 Gewichtsteilen (= 100 phr) HNBR-Kautschuk (Zetpol ZPT 136), 50 Gewichtsteilen Kieselsäure (Ultrasil VN2 GR), 5 Gewichtsteilen Weichmacher (Alcanplast TOTM), 1,5 Gewichtsteilen Alchem MBPA (CDPA), 1 Gewichtsteil Stearinsäure und 1 Gewichtsteil Verarbeitungshilfe (Vanfre VAM) wurde im Upsidedown-Mischverfahren in einem Labor-Innenmischer hergestellt und auf dem Walzwerk zu einem Fell ausgezogen. Der Laborinnenmischer hatte ein Volumen von 1,5 l und eine tangentielle Rotorgeometrie (1,5 N). Die Starttemperatur betrug 60°C und die Geschwindigkeit 55 Umdrehungen/Minute.

Im zweiten Herstellungsschritt wurden auf dem Walzwerk 4 Gewichtsteile Beschleuniger (Rhenogran XLA-60), 2,6 Gewichtsteile des Vernetzers (DIAK#1) sowie die eingesetzten Aminofunktionalisierten Polyorganosiloxane aufgemischt. Die Temperatur des Walzwerks betrug 50°C (Wasserkühlung).

Beispiel 2 (mit HNBR Kautschuk)

In einem Laborinnenmischer GK 1,5N wurden bei einer Starttemperatur von 50°C und einer Geschwindigkeit von 55 Umdrehungen/Minute 100 Gewichtsteile HNBR-Kautschuk (Zetpol ZPT 136) vorgelegt. Nach 30 Sekunden wurden 2/3 der Kieselsäuremenge (Ultrasil VN2 GR), der Weichmacher (TOTM), die Verarbeitungshilfen (Vanfre VAM und Stearinsäure) sowie das Alterungsschutzmittel (Alchem MBPA (CDPA)) vorgelegt. Nach 90 Sekunden (weiteren 60 Sekunden) wurde 1/3 der Kieselsäuremenge (VN2 GR) und (soweit vorgesehen) das NH₂ funktionalisierte Polyorganosiloxan zugegeben. Nach 150 Sekunden wurde der Stempel belüftet und gefegt und nach 240 Sekunden (weiteren 90 Sekunden) wurde der Mischvorgang beendet und die Mischung ausgeworfen.

Im zweiten Herstellungsschritt wurden auf dem Walzwerk 4 Gewichtsteile Beschleuniger (Rheogran XLA-60) und 2,6 Gewichtsteile des Vernetzers (DIAK#1) aufgemischt. Die Temperatur des Walzwerks betrug 50°C (Wasserkühlung).

Beispiel 3 (mit HT-ACM Kautschuk)

Eine Mischung von 100 Gewichtsteilen (= 100 phr) HT-ACM-Kautschuk (Hytemp AR 12), 50 Gewichtsteilen Kieselsäure (Ultrasil VN2 GR), 5 Gewichtsteilen Weichmacher (Alcanplast TOTM), 1,5 Gewichtsteilen (Alchem MBPA (CDPA)), 1 Gewichtsteil Stearinsäure und 1 Gewichtsteil Verarbeitungshilfe (Vanfre VAM) wurde im Upsidedown-Mischverfahren in einem Laborinnenmischer hergestellt und auf dem Walzwerk zu einem Fell ausgezogen. Der Laborinnenmischer hatte ein Volumen von 1,5 l und eine tangential Rotorgeometrie (1,5 N). Die Starttemperatur betrug 30°C und die Geschwindigkeit 70 Umdrehungen/Minute.

Im zweiten Herstellungsschritt wurden auf dem Walzwerk 2 Gewichtsteile Beschleuniger (Rheogran XLA-60) und 0,5 Gewichtsteile des Vernetzers (DIAK#1) aufgemischt. Die Temperatur des Walzwerks betrug ca. 45°C (Wasserkühlung).

Für die Vulkanisation wurden die 2 mm-Prüfplatten 20 min lang und die 6 mm-Prüfkörper 30 min lang bei 190°C vulkanisiert. Alle vulkanisierten Prüfkörper wurden anschließend 4 h lang bei 175°C im Trockenschrank getempert.

Zusammensetzung (Gewichtsteile, Tabelle 3):

- 23 -

	A1	A2
Hytemp AR 12 (HAT-ACM)	100	100
Ultrasil VN 2 GR	50	50
Alchem 445 (CDPA)	2	2
Stearinsäure	1	1
Vanfre VAM	1	1
POS1		1
Rhenogran XLA-60	2	2
Diak No 1	0,6	0,6
Summe	156,6	157,6

Tabelle 3

Es wurden die folgenden Ergebnisse erhalten (Tabelle 4):

	A1	A2
Shore A Härte [Sh E]	63	63
Zugfestigkeit [MPa]	9,8	11,4
Reißdehnung [%]	371	317
Modul 100% [MPa]	2,2	3,1
Modul 300% [MPa]	7,4	10,5
Weiterreißwiderstand [kN/m]	4,4	3,3
Druckverformungsrest [%], nach 168 Stunden bei 175°C	94,5	70,7

Tabelle 4

Der Druckverformungsrest (DVR) ist bei der HT-ACM-Kautschukzusammensetzung, die das erfindungsgemäß eingesetzte Polyorganosiloxan POS1 enthält (A1), deutlich verbessert. Gegenüber der Kontrollzusammensetzung ohne Additiv (A2) verringert sich der DVR um 23,8%. Ebenfalls verbessert wird der Wert für die Zugfestigkeit (Erhöhung von 9,8 MPa auf 11,4 MPa). Der verbesserte Druckverformungsrest spiegelt sich auch in niedrigeren Werten für die Reißdehnung (von 371% auf 317%) und für den Weiterreißwiderstand wieder.

Beispiel mit HNBR #1:

In diesen HNBR-Kautschukzusammensetzungen wurden die erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxane in der ersten Stufe eingemischt (Tabelle 5). Für die Vulkanisation wurden die 2 mm-Prüfplatten 20 min lang und die 6 mm-Prüfkörper 22 min lang bei 170°C vulkanisiert. Alle vulkanisierten Prüfkörper wurden anschließend 4 h lang bei 175°C im Trockenschrank getempert.

Es wurden ein erfindungsgemäß eingesetztes Polyorganosiloxan in zwei unterschiedlichen Konzentrationen in eine HNBR-Kautschukzusammensetzung mit Kieselsäure getestet, gegenüber einer HNBR-Kautschukzusammensetzung mit einem Amino-Silan und gegenüber einer HNBR-Kontrollzusammensetzung, die weder Amino-Silan noch erfindungsgemäß eingesetztes Polyorganosiloxan enthielt.

	B1	B2	B3	B4
Zetpol ZPT 136	100	100	100	100
Ultrasil VN 2 GR	50	50	50	50
Alcanplast TOTM	5	5	5	5
Alchem MBPA (CDPA)	1,5	1,5	1,5	1,5
Stearinsäure	1	1	1	1
Vanfre VAM	1	1	1	1
POS1		2		
POS5			4	
Amino-Silan				1
Diak No 1	2,6	2,6	2,6	2,6
Rhenogran XLA-60	4	4	4	4
Summe	165,1	167,1	169,1	166,1

Tabelle 5

Die Ergebnisse sind nachfolgend in Tabelle 6 dargestellt.

	B1	B2	B3	B4
Shore A-Härte [Sh E]	68	68	70	72
Zugfestigkeit [MPa]	21,5	23,6	23,6	16,2
Modul 100% [MPa]	5,2	8	8,8	n.a.
Reißdehnung [%]	277	209	185	96
Druckverformungsrest [%], nach 168 Stunden bei 175%	44,7	29,5	27,4	24,1
Druckverformungsrest [%], nach 168 Stunden bei 150°C	31,8	17,9	21,6	16,4

Tabelle 6

Durch die Verwendung des Amino-Silans (Kautschukzusammensetzung B4) ist es möglich, den Druckverformungsrest deutlich gegenüber der Kontrollzusammensetzung B1 zu verringern. Allerdings erreichen die Werte für Zugfestigkeit und Reißdehnung von B4 nicht die Ausgangswerte der Zusammensetzung B1. Insbesondere die Reißdehnung wird deutlich verringert, auf Werte von ca. 100%, was für eine praktische Anwendung zu niedrig wäre. Zwar sind niedrige Werte für den Druckverformungsrest gewünscht, jedoch nur in Kombination mit akzeptablen Resultaten für die Reißdehnung, die hier deutlich über 100% liegen. Hingegen wird durch die Zugabe eines erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxans erreicht, dass die Zugfestigkeiten sogar über dem Wert der Kontrollzusammensetzung B1 liegen (siehe die Kautschukzusammensetzungen B2 und B3). Außerdem werden geringere Druckverformungsreste erzielt, und zwar in Kombination mit Reißdehnungen, die zwar gegenüber Zusammensetzung B1 verringert sind, allerdings deutlich höher als bei Zusammensetzung B4.

Beispiel mit HNBR #2:

In diesen HNBR-Kautschukzusammensetzungen wurden die erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxane in der ersten Stufe eingemischt (Tabelle 7). Für die Vulkanisation wurden die 2 mm-Prüfplatten 20 min lang und die 6 mm-Prüfkörper 22 min lang

bei 170°C vulkanisiert. Alle vulkanisierten Prüfkörper wurden anschließend 4 h lang bei 175°C im Trockenschrank getempert.

Es wurde eine Untersuchung durchgeführt, bei der verglichen wurden:

- die Kautschukzusammensetzungen, die niedrige und hohe Dosierungen Amino-Silan beinhalten,
- eine Kautschukzusammensetzung mit einer Kombination von Amino-Silan mit einem erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxan sowie
- eine Kautschukzusammensetzung, die ausschließlich ein erfindungsgemäß eingesetztes Polyorganosiloxan enthielt.

	C1	C2	C3
Zetpol ZPT 136	100	100	100
Ultrasil VN 2 GR	50	50	50
Alcanplast TOTM	5	5	5
Alchem MBPA (CDPA)	1,5	1,5	1,5
Stearinsäure	1	1	1
Vanfre VAM	1	1	1
Amino-Silan	1,5	0,5	0,5
POS5			2
Diak No 1	2,6	2,6	2,6
Rhenogran XLA-60	4	4	4
Summe	166,6	165,6	167,6

Tabelle 7

Je höher die Dosierung des Amino-Silans, desto niedriger ist die Zugfestigkeit (vgl. Tabelle 8). Die Werte für die HNBR-Kautschukzusammensetzung C1, die 1,5 phr Amino-Silan enthielt und der HNBR-Kautschukzusammensetzung C2, die 0,5 phr Amino-Silan enthält, betragen 13,4 MPa und 21,0 MPa. Der für die

HNBR-Kautschukzusammensetzung (mit 1,0 phr Amino-Silan) ermittelte Wert von 16,2 MPa liegt ungefähr zwischen den Zugfestigkeiten von C1 und C2 (siehe B4).

Durch die Zugabe eines erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxans verringert sich die Zugfestigkeit leicht, siehe HNBR-Kautschukzusammensetzung C3, in der zu 0,5 phr Amino-Silan zusätzlich 2 phr des erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxans zugegeben wurden.

Außerdem gelingt es durch eine Verringerung der Amino-Silan-Dosierung von 1,0 phr auf 0,5 phr nur bedingt, die Zugfestigkeit bzw. Reißdehnung zu verbessern, siehe B4 und C2.

Die Werte, die mit dem erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxan erreicht werden, bleiben unerreicht in Bezug auf die Kombination von Zugfestigkeit, Reißdehnung sowie Druckverformungsrest (siehe B2).

	C1	C2	C3
Shore A Härte [Sh E]	72	72	71
Zugfestigkeit [MPa]	13,4	21,9	19,9
Modul 100% [MPa]	n.a.	14,0	14,9
Reißdehnung [%]	86	133	118
Druckverformungsrest [%], nach 168 Stunden bei 150°C	17,6	17,4	13,6

Tabelle 8

Beispiel mit HNBR#3:

In diesen HNBR-Kautschukzusammensetzungen wurden die erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxane in der zweiten Stufe auf dem Walzwerk mit dem Vernetzungssystem der HNBR-Kautschukzusammensetzung zugeführt (Tabelle 9).

Für die Vulkanisation wurden die 2 mm-Prüfplatten 20 min lang und die 6 mm-Prüfkörper 22 min lang bei 170°C vulkanisiert. Alle vulkanisierten Prüfkörper wurden anschließend 4 h lang bei 175°C im Trockenschrank getempert.

Die HNBR-Kautschukzusammensetzungen D1 bis D5 beinhalten eine Kontrollzusammensetzung D1 ohne erfindungsgemäß eingesetztes Polyorganosiloxan (vgl. Tabelle 10). Die HNBR-Kautschukzusammensetzungen D2 bis D5 enthielten unterschiedliche erfindungsgemäß eingesetzte Polyorganosiloxane mit unterschiedlicher Anzahl von Funktionalitäten und in unterschiedlichen Konzentrationen.

Es wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Unterschiedliche Konzentrationen eines erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxans (Vergleich D2 und D3)
- Unterschiedliche Anzahl an NH₂-Funktionalisierungen an erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxanen bei gleicher Konzentration in der jeweiligen HNBR-Kautschukzusammensetzung (Vergleich D2 und D4)
- Gleiches Verhältnis von Amin-Funktionalitäten zur Kettenlänge des erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxans bei gleicher eingesetzter Konzentration in der HNBR-Kautschukzusammensetzung (D2 und D5).

- 29 -

	D1	D2	D3	D4	D5
Zetpol ZPT 136	100	100	100	100	100
Ultrasil VN 2 GR	50	50	50	50	50
Alcanplast TOTM	5	5	5	5	5
Alchem MBPA (CDPA)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Stearinsäure	1	1	1	1	1
Vanfre VAM	1	1	1	1	1
Rhenogran XLA-60	4	4	4	4	4
Diak No 1	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
POS2		4	2		
POS3				4	
POS4					4

Tabelle 10

Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt.

	D1	D2	D3	D4	D5
Shore A Härte [Sh E]	67	68	68	66	68
Zugfestigkeit [MPa]	22,2	24,9	22,4	21,6	26,2
Reißdehnung [%]	284	203	220	249	217
Modul 100% [MPa]	4,4	7,8	6,6	5,4	6,5
Weiterreißwiderstand [kN/m]	5,5	2,8	3,8	3,6	2,9
Druckverformungsrest [%], nach 168 Stunden bei 175°C	38,1	22,2	23,5	24,9	22,1

Tabelle 11

Die Werte für die Zugfestigkeit deuten auf eine Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration sowie von der Anzahl der zur Verfügung stehenden NH₂-Gruppen pro Kette hin. Je höher die eingesetzte Konzentration an erfindungsgemäß eingesetztem Polyorganosiloxan in der HNBR-Kautschukzusammensetzung, desto niedriger ist der Druckverformungsrest. Die HNBR-Kautschukzusammensetzung D2 mit 4 phr erfindungsgemäß eingesetztem Polyorganosiloxan hat einen niedrigeren Druckverformungsrest

- 30 -

als die Zusammensetzung D3, die lediglich 2 phr desselben erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxans enthielt.

Wird die Anzahl der NH₂-Gruppen pro Polyorganosiloxanmolekül verändert, ergibt sich für erfindungsgemäß eingesetzte Polyorganosiloxane, die weniger NH₂-Gruppen pro Molekül tragen, ein höherer Druckverformungsrest, wenn die eingesetzte Konzentration in der HNBR-Kautschukzusammensetzung gleich ist (Vergleich D2 und D4).

Ist der Quotient aus Kettenlänge und Anzahl der vorhandenen NH₂-Gruppen in dem erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxan gleich, ergibt sich für die jeweiligen HNBR-Kautschukzusammensetzungen ein ungefähr vergleichbarer Druckverformungsrest.

Die Werte für die Zugfestigkeiten sind ungefähr vergleichbar mit denen der Kontrollzusammensetzung D1, jedoch zeigt sich auch hier eine Tendenz zu höherer Zugfestigkeit, je mehr NH₂-Gruppen bei dem jeweiligen erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxan vorhanden sind.

Beispiel mit AEM-Kautschuk (Vamac)

Eine Mischung von 25 Gewichtsteilen Kieselsäure (Ultrasil VN2 GR), 30 Gewichtsteilen Ruß (N-550), 1,5 Gewichtsteilen Antioxidationsmittel (Luvomaxx CDPA), 10 Gewichtsteilen Weichmacher (Struktol KW 759), 1,5 Gewichtsteilen Stearinsäure, 1 Gewichtsteil Verarbeitungshilfe (Vanfre VAM), 0,5 Gewichtsteilen Verarbeitungshilfe Octadecylamin (Armeen 18 D) sowie für die Zusammensetzungen E2 und E3 jeweils 0,5 Gewichtsteile Aminosilan wurde im Upsidedown-Mischverfahren in einen Labor-Innenmischer bei 40°C Starttemperatur und 50 Umdrehungen gegeben; nach 30 Sekunden wurden 100 Gewichtsteile (= 100 phr) AEM-Kautschuk (Vamac GLS) dazugegeben.

Zusammensetzung E5 enthielt kein Vanfre VAM und lediglich 1 phr Stearinsäure.

Nach weiteren 1:30 Minuten (insgesamt nach 2:00 Minuten) wurde im Fall der Kautschukzusammensetzungen E3 bis E5 (vgl. Tabelle 12) jeweils eine bestimmte Menge des erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxans zugegeben und der Laborinnenmischer wieder verschlossen. Nach insgesamt 3:30 Minuten wurde der Mischvorgang beendet und die Kautschukzusammensetzung ausgeworfen. Unmittelbar danach wurde den Kautschukzusammensetzungen auf dem Walzwerk das Beschleunigungs- bzw. Vernetzungssystem zugeführt (Wasserkühlung, maximale Kühlung).

	E1	E2	E3	E4	E5
Vamac GLS	100	100	100	100	100
Ultrasil VN2 GR	25	25	25	25	25
Corax N-550	30	30	30	30	30
Struktol KW 759	10	10	10	10	10
Luvomaxx CDPA	2	2	2	2	2
Stearinsäure	1,5	1,5	1,5	1,5	1
Vanfre VAM	1	1	1	1	
Armeen 18D	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Amino-Silan		0,5	0,5		
POS1			1	1	2
Vulcofac ACT 55	2	2	2	2	2
Diak No 1	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Summe	173,5	174	175	174,5	174

Tabelle 12

Für die Vulkanisation wurden sämtliche Prüfkörper 10 min lang bei 180°C vulkanisiert. Alle vulkanisierten Prüfkörper wurden anschließend 4 h lang bei 175°C im Trockenschrank getempert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt.

	E1	E2	E3	E4	E5
Shore A Härte [Sh E]	67	73	74	70	71
Zugfestigkeit [MPa]	16,3	16,1	15,8	17,2	17,2
Reißdehnung [%]	372	222	210	285	226
Modul 100% [MPa]	3,6	6,5	6,9	5	6,7
Modul 300% [MPa]					
Weiterreißwiderstand [kN/m]	6,8	5,5	5,2	5,3	5,3
Druckverformungsrest [%], nach 70 h bei 150°C	52,4	37,5	33,8	40,5	34,0

Tabelle 13

Es gelingt also durch die Zugabe von 1 Gewichtsteil erfindungsgemäß eingesetztem Polyorganosiloxan, die Shore A-Härte sowie die Zugfestigkeit zu verbessern (Vergleich E1 mit E4). Außerdem verbessert sich der Druckverformungsrest um 11,9%. Durch Zugabe von Amino-Silan in Beispiel E2 ist es außerdem möglich, die Shore A-Härte sowie den Druckverformungsrest zu steigern. Jedoch verbleibt der Wert für die Zugfestigkeit auf dem Niveau der Kontrollzusammensetzung E1 ohne Amino-Silan. Außerdem wird die Reißdehnung um 150% verringert.

Durch die Verwendung einer Kombination aus Amino-Silan und erfindungsgemäßem Polyorganosiloxan (E3) wird der Druckverformungsrest um weitere 3,7% verringert, im Vergleich mit Beispiel E2, das nur Amino-Silan enthält.

Die Zusammensetzung in Beispiel E4 mit dem erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxan besitzt somit eine größere Zugfestigkeit und eine höhere Reißdehnung als die Zusammensetzung in Beispiel E2.

Eine Verdopplung der eingesetzten Menge Polyorganosiloxan in Beispiel E5 unter Verzicht auf ein Amino-Silan, 1 phr Vanfre VAM sowie 0,5 phr Stearinsäure führt zu einer Reduzierung des

Druckverformungsrestes auf das Niveau des Beispiels E4 (mit Amino-Silan und Polyorganosiloxan).

Patentansprüche

1. Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung, die umfasst

- a) einen oder mehrere mit Amin vernetzbare Kautschuke,
- b) einen oder mehrere helle Füllstoffe und
- c) ein oder mehrere Polyorganosiloxane mit mindestens zwei NH₂-Gruppen je Molekül,

wobei

- i) die Gesamtmenge an Komponente c) 0,1 bis 8 Gewichtsteile beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente b), und
- ii) die Gesamtmenge an Organosilan in der Kautschukzusammensetzung höchstens 4 Gewichtsteile beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente b).

2. Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der mit Amin vernetzbare Kautschuk a) ausgewählt ist aus AEM-, ACM- und HNBR-Kautschuken.

3. Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei Komponente a) in einer Menge von 30 bis 90 Gew.-% vorhanden ist, bezogen auf das Gewicht der vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzung.

4. Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der helle Füllstoff ausgewählt ist aus Kieselsäure, Silikaten, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid,

- 35 -

wobei der helle Füllstoff vorzugsweise ausgewählt ist aus Kieselsäure, Silikaten und Calciumcarbonat,

insbesondere wobei Komponente b) Kieselsäure ist.

5. Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente b) in einer Menge von 5 bis 200 Gewichtsteilen vorhanden ist, vorzugsweise 10 bis 100 Gewichtsteilen, wie 15 bis 90 Gewichtsteilen, bevorzugter 20 bis 80 Gewichtsteilen, insbesondere 30 bis 70, wie 40 bis 60 Gewichtsteilen, beispielsweise etwa 50 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk.
6. Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polyorganosiloxan mit mindestens zwei NH₂-Gruppen je Molekül die Struktureinheit I aufweist



wobei

x gleich 1, 2 oder 3 ist und vorzugsweise 1 ist,

a gleich 0, 1 oder 2 ist, vorzugsweise 1 oder 2 ist und insbesondere 1 ist,

R ein einwertiger Rest ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl oder Hydroxy ist, und R besonders bevorzugt Methyl oder Hydroxy ist, insbesondere Methyl, und

R¹ ein einwertiger organischer Rest mit NH₂-Funktionalisierung ist,

- 36 -

wobei R^1 vorzugsweise ausgewählt ist aus

- x) $-R^2-NH_2$;
- y) $-R^2-N(R^3)-NH_2$, und
- z) $-R^2-N(R^3)-R^4-NH_2$, wobei

R^2 und R^4 unabhängig voneinander eine Alkylen- oder Alkylenoxygruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, vorzugsweise eine Alkylengruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, und

R^3 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist,

wobei R^1 insbesondere x) $-R^2-NH_2$ ist und dabei R^2 eine Alkylengruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist, vorzugsweise eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine Prop-1,3-diylgruppe.

7. Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 6, wobei das Polyorganosiloxan 2,5 bis 10,0 Struktureinheiten I aufweist, insbesondere 3,0 bis 8,0 Struktureinheiten I.
8. Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente c) in einer Menge von 0,2 bis 7,0 Gewichtsteilen vorhanden ist, vorzugsweise 0,5 bis 6,5 Gewichtsteilen, bevorzugter 1,0 bis 6,0 Gewichtsteilen, insbesondere 1,5 bis 5,5, wie 2,0 bis 5,0 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente b).
9. Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die ferner d) einen oder mehrere Aminvernetzer enthält,

wobei der Aminvernetzer vorzugsweise ein Diamin ist, bevorzugt ein aliphatisches oder ein aromatisches Diamin.

10. Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 9, wobei das aliphatische Diamin ausgewählt ist aus Hexamethyldiamin und Hexamethyldiamincarbamat, wobei Komponente b) insbesondere Hexamethyldiamincarbamat ist.
11. Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 9, wobei das aromatische Diamin 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propan, 4,4-Diaminodicyclohexylmethan oder 4,4-Diaminodiphenylether ist.
12. Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei Komponente d) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen vorhanden ist, vorzugsweise 0,2 bis 8 Gewichtsteilen, bevorzugter 0,3 bis 7 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk.
13. Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die ferner umfasst
 - e) 0 - 200 Gewichtsteile einen oder mehrere andere Füllstoffe, bevorzugt Ruß, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk (phr),
 - f) 0 - 100 phr Weichmacher,
 - g) 0 - 8 phr Verarbeitungshilfe, wobei die Verarbeitungshilfe vorzugsweise ausgewählt aus Stearinsäure, Octadecylamin, Phosphorsäureestern und Gemischen davon,

- 38 -

h) 0 - 8 phr Alterungsschutzmittel und/oder

i) 0 - 10 phr Beschleunigungssystem.

14. Vulkanisierter Kautschuk, erhältlich durch Vulkanisieren der vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.

15. Artikel, der den vulkanisierten Kautschuk gemäß Anspruch 14 umfasst.

16. Verwendung von Polyorganosiloxanen mit mindestens zwei NH_2 -Gruppen je Molekül

in einer vulkanisierbaren Kautschukzusammensetzung, die umfasst

a) einen oder mehrere mit Amin vernetzbare Kautschuke und

b) einen oder mehrere helle Füllstoffe,

wobei

(i) die Gesamtmenge an Polyorganosiloxan mit mindestens zwei NH_2 -Gruppen je Molekül 0,1 bis 8 Gewichtsteile beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente b), und

(ii) die Gesamtmenge an Organosilan in der Kautschukzusammensetzung höchstens 4 Gewichtsteile beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente b),

zur Senkung des Druckverformungsrests des vulkanisierten Kautschuks.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/064667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08L15/00 C08K5/14 C08L21/00 C08L83/04
 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)
 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where 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 2 151 479 A1 (SCHILL & SEILACHER STRUKTOL AG [DE]) 10 February 2010 (2010-02-10) the whole document	1-16
A	EP 2 354 145 A1 (SCHILL & SEILACHER STRUKTOL GMBH [DE]) 10 August 2011 (2011-08-10) the whole document	1-16

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 12 August 2016	Date of mailing of the international search report 26/08/2016
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 Trauner, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/064667

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2151479	A1	10-02-2010	CN 102112554 A	29-06-2011
			EP 2151479 A1	10-02-2010
			EP 2310456 A2	20-04-2011
			JP 5581516 B2	03-09-2014
			JP 2011529511 A	08-12-2011
			KR 20110085968 A	27-07-2011
			RU 2011107276 A	10-09-2012
			US 2011178249 A1	21-07-2011
			WO 2010012475 A2	04-02-2010

EP 2354145	A1	10-08-2011	EP 2354145 A1	10-08-2011
			EP 2531512 A1	12-12-2012
			JP 5923451 B2	24-05-2016
			JP 2013518955 A	23-05-2013
			US 2013046059 A1	21-02-2013
			WO 2011095538 A1	11-08-2011

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/064667

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L15/00 C08K5/14 C08L21/00 C08L83/04 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L 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 2 151 479 A1 (SCHILL & SEILACHER STRUKTOL AG [DE]) 10. Februar 2010 (2010-02-10) das ganze Dokument -----	1-16
A	EP 2 354 145 A1 (SCHILL & SEILACHER STRUKTOL GMBH [DE]) 10. August 2011 (2011-08-10) das ganze Dokument -----	1-16
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 12. August 2016		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 26/08/2016
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 Trauner, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/064667

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2151479	A1	10-02-2010	CN 102112554 A 29-06-2011
			EP 2151479 A1 10-02-2010
			EP 2310456 A2 20-04-2011
			JP 5581516 B2 03-09-2014
			JP 2011529511 A 08-12-2011
			KR 20110085968 A 27-07-2011
			RU 2011107276 A 10-09-2012
			US 2011178249 A1 21-07-2011
			WO 2010012475 A2 04-02-2010

EP 2354145	A1	10-08-2011	EP 2354145 A1 10-08-2011
			EP 2531512 A1 12-12-2012
			JP 5923451 B2 24-05-2016
			JP 2013518955 A 23-05-2013
			US 2013046059 A1 21-02-2013
			WO 2011095538 A1 11-08-2011
