



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 299 187 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 F 7/08

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

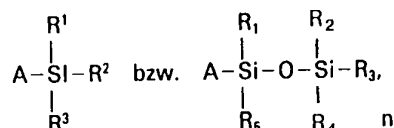
(21)	DD C 07 F / 342 752 4	(22)	13.07.90	(44)	02.04.92
------	-----------------------	------	----------	------	----------

- (71) Chemiewerk Nünchritz, Meißner Straße 59, O - 8403 Nünchritz, DE
 (72) Dittrich, Uwe, Dipl.-Chem.; Dathe, Sigrid, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Raabe, Hartmut, Dipl.-Chem.; Sourisseau, Rolf, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Rühlmann, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Mertens, Wilfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE
 (73) Chemiewerk Nünchritz GmbH, Meißner Straße 59, O - 8403 Nünchritz; Technische Universität Dresden, O - 8027 Dresden; Gummiwerke Thüringen, O - 5812 Waltershausen, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen

(55) Organosiliciumverbindung, schwefelhaltig; Silanhaftmittel; Verstärkungsadditiv; Kautschukmischung, silikatisch gefüllt; Organosilane; Organosiloxane

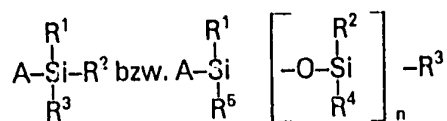
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen, die als Silanhaftmittel und als Verstärkungsadditive in silikatisch gefüllten Kautschukmischungen angewendet werden. Ziel der Erfindung ist ein vereinfachtes Verfahren, bei dem weder erhöhter Druck noch Sulfidierungsagenzien oder -katalysatoren erforderlich sind. Erfindungsgemäß wird ein Organosilan bzw. Organosiloxan der allgemeinen Formel



wobei A = Alkenyl, Cycloalkenyl, Cycloalkenylaryl, Alkenylaryl, R¹ bis R⁵ unabhängig voneinander jeweils OR, A, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, R = A, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und n = 1 bis 10 bedeuten und mit einem Siedepunkt von mindestens 460 K, bei Normaldruck oberhalb 420 K mit Schwefel oder einem Gemisch aus Schwefelwasserstoff und Schwefel in den Molverhältnissen A:Schwefel bzw. Schwefelwasserstoff = 1:1 bis 1:5 direkt umgesetzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen ohne Einsatz von Katalysator und bei Normaldruck, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Organosilan bzw. Organosiloxan der allgemeineren Formel



wobei

A = Alkenyl, Cycloalkenyl, Cycloalkenylalkyl, Alkenylaryl,
 R¹ bis R⁵ = unabhängig voneinander jeweils OR, A, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl,
 R = A, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und
 n = 1 bis 10 bedeuten

- und mit einem Siedepunkt von mindestens 460K, mit Schwefel oder einem Gemisch aus Schwefelwasserstoff und Schwefel in den Molverhältnissen A:Schwefel bzw. Schwefelwasserstoff = 1:1 bis 1:5 bei Temperaturen oberhalb 420K direkt umgesetzt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung im Temperaturbereich von 420 bis 500K erfolgt.
3. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei Zugabe eines Gemisches von Schwefelwasserstoff und Schwefel der Massenanteil des Schwefels im Bereich von 10⁻² bis 10⁻¹ kg/kg bezogen auf eingesetztes Silan bzw. Siloxan liegt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neues einfaches Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen. Sie sind als Silanhaftmittel oder als Verstärkungsadditive in silikatisch gefüllten Kautschukmischungen, unter anderem für Laufflächen und Karkassen von Fahrzeugreifen, verwendbar. Im weiteren können schwefelhaltige Silanhaftmittel bei der Herstellung von Dichtungsmassen, Gießformen für den Metallguß, Farb- und Schutzanstrichen, Klebstoffen, Asphaltmischungen und silikatisch gefüllten Kunststoffen eingesetzt werden. Schließlich ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten bei der Fixierung von funktionellen Gruppen und Wirkstoffen auf anorganischen Trägern, z.B. bei der Immobilisierung von Enzymen, bei der Herstellung von Festbettkatalysatoren, und bei der Flüssigkeitschromatographie.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung von schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen ist mit verschiedenen Verfahren möglich. So ist bekannt, Bis(organo-organooxysilyl)oligosulfide, vorzugsweise Bis(alkyl-organooxysilyl) Oligosulfide bzw. Mercaptoalkylalkoxysilane durch Umsetzung von Halogenalkyltrialkoxysilanen, insbesondere von Halogenpropyltrialkoxysilanen und Met₂S_x bzw. MetSH (Met = NH₄, Na, K; x = 1 bis 6) herzustellen (DE 2141159, DE 2212239, US 3978103, US 4048206). Das Polysulfid Met₂S_x kann dabei auch in situ aus MetOR (R = Alkyl, Cycloalkyl), MetSH und S erzeugt werden (DE 2542534, DE 2712966, DE 3311340).

Weiterhin ist die Herstellung von Bis[(β-trialkoxysilylethyl)benzyl]oligosulfiden durch Umsetzung von β-Trialkoxysilylethylbenzylhalogeniden mit NaHS und S bekannt (DE 3504241). Auch die Umsetzung von Halogenalkylalkoxysilan mit S und H₂S in Gegenwart eines Amins oder NH₃ an Alkoxysilylalkylpolysulfiden ist beschrieben worden (DE 2648241).

Weiterhin werden Mercaptoalkylalkoxysilane, vorzugsweise Mercaptoethylalkoxysilane zu Bis(organo-organooxysilyl)oligosulfiden, vorzugsweise zu Bis(propyl-organooxysilyl)oligosulfiden umgesetzt. Gemäß DE 2141160 wird dazu S₂Hal₂ (z = 1 bis 3, Hal = Cl, Br) oder gemäß DE 2405758 Schwefel verwendet.

Bei den angeführten Verfahren ist es nachteilig, daß spezielle Sulfidierungsagenzien, z.B. Poly- oder Hydrogensulfide bzw. Schwefelhalogenide benötigt werden. Außerdem fallen unerwünschte Reaktionsprodukte wie Metallhalogenide oder Halogenwasserstoffe an, die in einer zusätzlichen Verfahrensstufe abgetrennt werden müssen. Der Einsatz von Mercaptosilanen macht eine vorausgehende, zusätzliche, aufwendige Verfahrensstufe erforderlich.

Die angeführten Nachteile entfallen bei der Umsetzung von Vinylsilanen mit S bzw. einem Gemisch aus S und H₂S an Bis(silylethyl)-oligosulfiden gemäß DE 2856229. Die bei 100 bis 200°C durchgeführte Reaktion führt jedoch nur bei Arbeiten unter erhöhtem Druck und in Gegenwart eines Sulfidierungskatalysators zu den gewünschten Produkten.

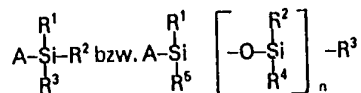
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Organosiliciumverbindungen, das ohne Anwendung von Druck und ohne Einsatz spezieller Sulfidierungsagenzien oder Sulfidierungskatalysatoren durchführbar ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein technisch leicht durchführbares Verfahren, ausgehend von zugänglichen Ausgangsstoffen zur Herstellung von schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen zu entwickeln. Die hergestellten Verbindungen sollen als Silanhaftmittel oder als Verstärkungsadditive in silicatisch gefüllten Kautschukmischungen einsetzbar sein.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Organosilan bzw. Organosiloxan der allgemeinen Formel



wobei

- A = Alkenyl, Cycloalkenyl, Cycloalkenylalkyl, Alkenylaryl,
 R¹ bis R⁵ = unabhängig voneinander jeweils OR, A, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl,
 R = A, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und
 n = 1 bis 10 bedeutet.

und mit einem Siedepunkt von mindestens 460K, mit Schwefel oder einem Gemisch aus Schwefelwasserstoff und Schwefel direkt umgesetzt wird. Die Umsetzung erfolgt in Molverhältnissen A:Schwefel bzw. Schwefelwasserstoff = 1:1 bis 1:5, bei Normaldruck und Temperaturen oberhalb 420K. Bevorzugt ist der Temperaturbereich von 420 bis 500K. Bei Einsatz eines Gemisches aus Schwefelwasserstoff und Schwefel liegt der Massenanteil des Schwefels vorzugsweise zwischen 10⁻² bis 10⁻¹ kg/kg.

Die erfindungsgemäß hergestellten schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen werden als klare, ölige, gelb bis tiefrot gefärbte Flüssigkeiten erhalten. Sie sind in trockenen, organischen Lösungsmitteln, z. B. Ethanol oder N,N-Dimethylformamid in jedem Verhältnis unzersetzt löslich. Ohne nachfolgende Reinigungsoperationen können sie sofort für alle Anwendungszwecke eingesetzt werden. Aufgrund ihres hohen Schwefelgehaltes bzw. einer großen Anzahl potentieller Verknüpfungsstellen im Molekül sind sie ausgezeichnete Silanhaftmittel oder Verstärkungsadditive in silicatisch gefüllten Kautschukmischungen. Überraschenderweise ist es erfindungsgemäß gelungen, schwefelhaltige Organosiliciumverbindungen ohne erhöhten Druck und ohne Anwendung von Sulfidierungsagenzien oder -katalysatoren problemlos darzustellen.

Ausführungsbeispiele

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Trockenrohr werden Organosilane bzw. Organosiloxane und Schwefelpulver bei 450 bis 480K zur Reaktion gebracht. Nach Ablauf der Reaktionszeit hat sich der Schwefel vollständig gelöst. Das Reaktionsprodukt ist eine klare, ölige, gefärbte Flüssigkeit, die in trockenen organischen Lösungsmitteln wie Ethanol oder N,N-Dimethylformamid, in jedem Verhältnis unzersetzt löslich ist. Die Ausgangssubstanzen, Reaktionszeiten sowie Parameter der Reaktionsprodukte sind für die Beispiele 1 bis 23 in Tabelle 1 dargelegt.

Beispiel 24

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer, Trockenrohr und Gaseinleitung werden 120g (0,44 mol) 4(2-Triethoxysilyl-ethyl)cyclohexen und 4g (0,12 mol) Schwefelpulver vorgelegt. Bei 460 bis 480K werden innerhalb von 3h insgesamt 30l (1,32 mol) trockener und HCl-freier Schwefelwasserstoff eingeleitet. Als Reaktionsprodukt wird eine gelb-grüne, in trockenen organischen Lösungsmitteln, wie Ethanol oder N,N-Dimethylformamid, in jedem Verhältnis unzersetzt löslich, klare, ölige Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute beträgt 158g (92,9% d. Th.). Die Elementaranalyse ergab folgende Massenanteile in 10⁻² kg/kg:

gef.:	C 42,83	H 7,57	S 24,57
ber.:	C 42,61	H 7,65	S 25,09

Tabelle 1

Beisp. Nr.	Organo-silan bzw. Organo-siloxan	Ausgangssubstanzen		Schwefel		Reaktionszeit [h]
		[g]	[mol]	[g]	[mol]	
1	4(2-Triethoxysilyl-ethyl)cyclohexen	100	0,367	11,8	0,367	0,5
2				23,5	0,734	1,0
3				35,3	1,1	1,5
4				47,07	1,468	3,0
5				58,84	1,835	5,0
6	Exo-8- und Exo-9-triethoxysilyl-endotricyclo-[5,2,1,0 ^{2,6}]dec-3-en	100	0,337	21,6	0,674	1,0
7				32,4	1,011	2,5
8				43,3	1,348	4,0
9	5-Triethoxysilylbicyclo [2,2,1]hept-2-en	80	0,312	20	0,624	2,0
10				30	0,936	3,5
11				40	1,248	5,0

Tabelle 1 (Fortsetzung)

12	5-Diethoxymethylsilylbicyclo [2,2,1]hept-2-en	80	0,353	34	1,060	3,5
13	(Trimethoxyethoxy)vinylsilan	80	0,285	18,3	0,57	4,0
14				27,4	0,855	6,0
15				36,5	1,14	8,0
16	1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetraethoxydi- siloxan	80	0,261	16,7	0,522	2,0
17	Diethoxy(phenyl)vinylsilan	80	0,36	25,1	0,783	4,0
18				23,1	0,72	2,0
19				34,0	1,079	4,0
20	Gemisch aus 4-Triethoxysilyl- cyclopent-1-en- und 3-Triethoxysilyl-cyclopent-1-en	80	0,347	46,2	1,44	6,0
21				22,3	0,694	3,0
22				33,4	1,041	6,0
23	3-Triethoxysilyl-cyclopent-1-en	80	0,347	44,5	1,338	9,0
23				44,5	1,338	9,0

Tabelle 1 (Fortsetzung)
Reaktionsprodukte

Bsp. Nr.	Ausbeute [% d. Th.]	Analysendaten [10^{-2} kg/kg]						Farbe
		C		H		S		
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	
1	97,9	54,89	55,22	9,10	9,27	10,23	10,5	gelb
2	98,0	48,31	48,96	8,21	8,38	19,01	19,05	gelb-orange
3	96,8	45,71	45,61	7,46	7,65	26,07	26,09	gelb-orange
4	95,2	41,15	41,96	7,40	7,04	30,73	32,00	orange
5	95,1	32,32	32,85	5,25	5,52	36,82	37,04	rot
6	98,3	53,48	53,29	7,76	7,83	16,83	17,78	gelb-grün
7	97,4	48,64	48,94	7,03	7,19	23,37	24,50	orangerot
8	97,7	43,67	45,24	6,05	6,64	28,13	30,20	rot
9	98,3	48,83	48,71	7,51	7,55	19,40	20,0	gelb-grün
10	97,45	43,83	44,28	6,78	6,86	25,93	27,28	orangerot
11	95,42	38,74	40,59	6,08	6,29	31,25	33,34	rot
12	97,1	44,27	44,68	6,81	6,87	28,91	29,82	orangerot
13	91,7	37,79	38,35	6,83	7,02	15,23	18,61	gelb
14	92,3	34,97	35,08	5,96	6,42	22,41	25,54	orangerot
15	90,2	31,63	32,33	5,64	5,92	27,31	31,38	rot
16	97,8	38,51	38,89	6,98	7,07	17,12	17,3	rot
17	96,3	35,27	35,74	6,44	6,51	22,73	23,89	tiefrot
18	93,4	49,53	50,31	6,24	6,33	20,86	22,38	orangerot
19	91,3	44,12	45,25	5,63	5,70	28,61	30,2	rot
20	90,8	39,82	41,11	5,08	5,17	33,71	36,58	tiefrot
21	93,4	44,23	44,86	7,46	7,53	20,08	21,77	orangerot
22	90,2	39,37	40,46	6,52	6,79	26,71	29,45	rot
23	88,6	34,39	36,84	6,01	6,18	31,85	35,76	tiefrot

Beispiel 25

Analog Beispiel 24 mit folgenden Abänderungen:

- Vorlage: 100 g (0,337 mol) 3-Triethoxysilyl-tricyclo[5,2,1,0^{2,6}]dec-8-en und 4 g (0,12 mol) Schwefelpulver

- Einleitung von 1,2 l (0,675 mol) Schwefelwasserstoff

- Reaktionszeit: 1,5 h

- Ausbeute: 121 g (95,0% d. Th.)

- Elementaranalyse:

gef.: C 53,24 H 8,27 S 17,41

ber.: C 53,00 H 8,34 S 17,68

Die erfindungsgemäßen S-haltigen Silane eignen sich besonders als Haftvermittler oder Verstärkungsadditive für Kautschukmischungen auf der Basis natürlicher oder synthetischer Kautschuke oder deren Mischungen, die als Füllstoffe silikatische Füllstoffe und gegebenenfalls Ruß sowie Schwefel und unter anderem allgemein übliche Beschleunigersysteme enthalten. Dabei sind unter dem Begriff „silikatische Füllstoffe“ gegenüber Kautschuk verträgliche und in Kautschukmischungen einarbeitbare helle Füllstoffe, die aus Silikaten bestehen, Silikate enthalten oder Silikate chemisch gebunden enthalten, zu verstehen. Insbesondere zählen zu diesen hellen Füllstoffen, natürliche, pyrogene oder gefällte Kieselsäuren und synthetische oder natürlich vorkommende Silikate.

Die genannten Silikatstoffe werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 20CpHR (Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile Kautschuk) eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Silane wurden in verschiedenen Kautschukmischungen folgender Zusammensetzung jeweils gegen eine entsprechende O-Mischung ohne Silanzusatz auf ihre Wirksamkeit als Haftvermittler überprüft. (Angaben der Mengen in Gewichtsteilen):

Rezeptur A SBR-Rezeptur	Vergleichs- mischung 001	Erfindungsgemäße Mischungen				
		002	003	004	005	006
Styren-Butadien- Kautschuk (Type SB 152 H)	100	100	100	100	100	100
aromatisches Weichmacheröl	10	10	10	10	10	10
Zinkoxid	5	5	5	5	5	5
Stearinsäure	2	2	2	2	2	2
Ozonschutzwachs	1	1	1	1	1	1
Kreide	5	2	2	2	2	2
N-Cyclohexyl-2-benzo- thiazyl-sulfenamid	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Tetramethylthiuramdi- sulfid	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Schwefel	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
gefällte Kieselsäure	40	40	40	40	40	40
erfindungsgemäßes Silan entsprechend Herstellungs- beispiel 1	-	3	-	-	-	-
2	-	-	3	-	-	-
3	-	-	-	3	-	-
4	-	-	-	-	3	-
5	-	-	-	-	-	3
Summe	167,3	167,3	167,3	167,3	167,3	167,3

Rezeptur B

OeSBR/BR-Rezeptur	Vergleichs- mischung Ganz-Ruß 001	Vergleichs- mischung 002	Erfindungs- gemäße Mischung 003
ölgestreckter Styrenbutadienkautschuk (Type SBR 1712)	110,00	110,00	110,00
1,4-cis-Polybutadien	20,00	20,00	20,00
HAF-Ruß (Type P 324)	70,00	40,00	40,00
gefällte Kieselsäure	-	30,00	30,00
aromatisches Weichmacheröl	7,50	7,50	7,50
Zinkoxid	3,00	3,00	3,00
Stearinsäure	1,00	1,00	1,00
N-Phenyl-2-naphthylamin	1,50	1,50	1,50
N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylendiamin	1,50	1,50	1,50
Ozonschutzwachs	2,00	2,00	2,00
N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamid	1,50	1,50	1,50
Schwefel	2,50	2,50	2,50
erfindungsgemäßes Silan entsprechend Herstellungsbeispiel 4	-	-	3,00
Summe	220,50	220,50	223,50

Rezeptur C EPDM Rezeptur	Vergleichs- mischung 001	Erfindungsgemäße Mischung 002
EPDM-Kautschuk (Buna AP 451 der Bunawerke Huels/BRD)	75,00	75,00
EPDM-Kautschuk (Buna AP 447 der Bunawerke Huels/BRD)	25,00	25,00
gefällte Kieselsäure	40,00	40,00
Kreide	50,00	50,00
Kaolin	50,00	50,00
paraffinisches Weichmacheröl	25,00	25,00
Emulsionsweichmacher (Dolavon EW 960 des VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau/DDR)	5,00	5,00
Polyethylenglycol	2,00	2,00
Zinkoxid	5,00	5,00
Stearinsäure	2,00	2,00
N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid	2,00	2,00
Tetramethylthiuramdisulfid	1,00	1,00
Zink-N-ethyl-N-phenyl-dithiocarbamat	1,50	1,50
Schwefel	1,50	1,50
erfindungsgemäßes Silan entsprechend Herstellungsbeispiel 4	-	3,00
	<u>285,00</u>	<u>288,00</u>

Rezeptur D Nitrilkautschuk-Rezeptur, hitzebeständig	Vergleichs- mischung 001	Erfindungsgemäße Mischung 002
Butadien Nitril Kautschuk (28% Acrylnitril)	100,00	100,00
gefällte Kieselsäure	40,00	40,00
Kreide	20,00	20,00
Emulsionsweichmacher (Dolavon EW 960 des VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau/DDR)	4,00	4,00
Zinkoxid	5,00	5,00
Magnesiumoxid	10,00	10,00
Stearinsäure	1,50	1,50
Poly(2,2,4)trimethyl-(1,2)-dihydrochinolin	2,00	2,00
Tetramethylthiuramdisulfid	3,00	3,00
Bis(2-benzothiazyl)disulfid	1,00	1,00
N,N'-Dimorpholydisulfid	2,00	2,00
Schwefel	0,25	0,25
erfindungsgemäßes Silan entsprechend Herstellungsbeispiel 4	-	3,50
Summe	<u>178,75</u>	<u>192,25</u>

Rezeptur E Naturkautschuk-Rezeptur	Vergleichs- mischung Ganz-Ruß 001	Vergleichs- mischung 002	Erfindungs- gemäße Mischung 003
Naturkautschuk, No. 1 RSS, mastiziert	100,00	100,00	100,00
ISAF-Ruß (P 234)	60,00	40,00	40,00
gefällte Kieselsäure	-	20,00	20,00
aromatisches Weichmacheröl	3,00	3,00	3,00
Zinkoxid	5,00	5,00	5,00
Stearinsäure	2,00	2,00	2,00
Ozonschutzwachs	2,00	2,00	2,00
N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylendiamin	1,50	1,50	1,50
N-Phenyl-2-naphthylamin	1,50	1,50	1,50
N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamid	1,50	1,50	1,50
N-(Cyclohexylthio)phthalimid	0,50	0,50	0,50
Schwefel	2,00	2,00	2,00
erfindungsgemäßes Silan entsprechend Herstellungsbeispiel 4	-	-	3,00
Summe	<u>179,00</u>	<u>179,00</u>	<u>182,00</u>

Rezeptur F

SBR-Rezeptur	Vergleichs- mischung 001	Erfindungsgemäße Mischungen		
		002	003	004
Styren-Butadien-Kautschuk (Type SB 152 H)	100	100	100	100
aromatisches Weichmacheröl	5	5	5	5
Zinkoxid	5	5	5	5
Stearinsäure	2	2	2	2
Ozonschutzwachs	3	3	3	3
N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamid	1,5	1,5	1,5	1,5
Tetramethylthiuramdisulfid	0,3	0,3	0,3	0,3
Schwefel	2,5	2,5	2,5	2,5
2-Mercapto-1-benzimidazol	1	1	1	1
gefällte Kieselsäure	40	40	40	40
erfindungsgemäßes Silan, entsprechend Herstellungs- beispiel 6	-	3	-	-
10	-	-	3	-
16	-	-	-	3
Summe	160,3	163,3	163,3	163,3

Alle verwendeten Kautschukmischungen wurden nach gemäß dem Stand der Technik üblichen zweistufigen Mischverfahren auf einem Laborinnenmischer mit anschließender Homogenisierung auf einem Laborwalzwerk hergestellt. Zwischen der Herstellung der ersten und zweiten Mischstufe wurde eine Lagerzeit von mindestens 12 Stunden eingehalten. Die Prüfung der dynamischen und physikalisch-mechanischen Kennwerte der einzelnen Mischungen der jeweiligen Rezepturserien nach den allgemein üblichen TGL ergab, daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Silane die Verarbeitungssicherheit, das Vernetzungsverhalten, das phys.-mech. Eigenschaftsbild und damit die Verstärkungseigenschaften der Vulkanisate in einem nicht zu erwartenden Maße verbessert werden. Damit können die erfindungsgemäß erzeugten S-haltigen Silane als ausgezeichnete Verstärkungsadditive oder Haftvermittler für silikalisch gefüllte Kautschukmischungen angesehen werden.

Rezeptur A (SBR-Rezeptur)

Mischungskennwerte

Nummer	001	002	003	004	005	006
Mooneyviskosität						
ML 1/4 (100°C)	69	49	56	57	61	65
Rheometer (150°C)						
ML (RE)	14,8	11,4	13,3	13,2	13,8	14,6
t ₂ (min:sec)	9:22	9:51	8:09	7:23	6:33	6:34
t ₉₀ (min:sec)	32:05	17:42	18:08	15:42	17:24	18:41
MH (Re)	70,0	69,7	74,6	74,6	74,6	76,0
Vulkanisation bei 140°C (min)	30	30	30	30	30	30
Stabprüfung, Normstab 3						
M 100 (MPa)	2,09	2,70	2,75	2,91	3,72	4,60
M 200 (MPa)	3,70	4,84	5,60	5,78	7,04	8,24
M 300 (MPa)	5,19	6,88	8,31	8,71	9,71	-
O (%)	490	369	392	394	298	255
H (ShA)	52	54	54	56	56	56
bl. D. (%)	16	12	10	9	9	9
E (%)	36	44	38	39	40	46
RdV (%)	62,5	44,4	51,9	50,5	49,7	50,2

In den erfindungsgemäßen Beispielen werden deutlich verbesserte Verstärkungseigenschaften bei gleichzeitig verbesserter Elastizität, Druckverformung und bleibender Dehnung erreicht. Die Mischungen mit Silanzusatz weisen günstige Verarbeitungs- und Vernetzungseigenschaften auf.

Rezeptur B (OeSBR/BR-Rezeptur)
Mischungskennwerte

Nummer		001	002	003
Mooneyviskosität				
ML 1/4	(100 °C)	40	65	61
Mooney-scorch	(120 °C)			
t 5	(min.)	31,1	32,4	34,1
Rheometer	(150 °C)			
ML	(RE)	8,7	12,9	12,9
t 2	(min:sec)	6:40	6:49	6:41
t 90	(min:sec)	18:47	27:12	22:36
MH	(RE)	51,0	49,3	55,4
Vulkanisation bei 150 °C				
		25 min	35 min	30 min
Ringprüfung, Normring 6 mm				
M 100	(MPa)	1,60	1,49	2,37
M 200	(MPa)	4,40	3,15	5,52
M 300	(MPa)	8,57	5,03	8,66
F	(MPa)	12,22	10,78	13,16
D	(%)	424	572	476
H	(ShA)	55	55	59
bl. D	(%)	7	20	15
E	(%)	38	39	41
A	(mm ³)	95	141	113
RdV	(%)	30,7	48,6	31,7
(24 h/100 °C)				
Röllig-Prüfung				
tan delta		0,201	0,189	0,166
E'	(MPa)	5,53	6,47	6,88
Dämpf. rel.	(%)	46,5	44,8	40,5

Die Vulkanisate der erfindungsgemäßen Mischung weisen wesentlich erhöhte Verstärkungseigenschaften auf. Sie übertreffen in einigen Fällen deutlich die der Ruß-Mischung. Die ausgezeichneten dynamischen Eigenschaften übertreffen das Niveau beider Vergleichsbeispiele erheblich. Gleichzeitig besitzt die erfindungsgemäße Mischung eine erhöhte Verarbeitungssicherheit und ein günstiges Vernetzungsverhalten.

Rezeptur C (EPDM-Rezeptur)
Mischungskennwerte

Nummer		001	002
Mooneyviskosität			
ML 1 + 4	(100 °C)	66	60
Mooney-scorch	(120 °C)		
t 5	(min.)	9,5	8,9
Rheometer	(150 °C)		
ML	(RE)	10,3	11,2
t 2	(min:sec)	1:48	1:47
t 90	(min:sec)	17:37	17:06
MH	(RE)	80,0	84,8
Vulkanisation (20 min/160 °C)			
Ringprüfung, Normring 6 mm			
M 100	(MPa)	2,32	3,21
M 200	(MPa)	3,14	4,70
M 300	(MPa)	4,05	-
F	(MPa)	4,24	5,12
D	(%)	330	248
H	(ShA)	72	74
bl. D	(%)	20	10
RdV	(%)	38,5	35,8
(7 d/100 °C)			

Im erfindungsgemäßen Beispiel werden deutlich erhöhte Verstärkungseigenschaften bei gleichzeitig verbesserter Druckverformung und bleibender Dehnung erreicht. Die Mischung weist günstige Verarbeitungs- und Vernetzungseigenschaften auf.

(Fortsetzung)

Nummer	001	002	003
Mooneyviskosität			
Flexometer-Prüfung			
Prüfdauer 40 min			
delta T (K)	27,0	28,0	23,0
Rölig-Prüfung			
tan delta	0,154	0,171	0,143
E' (MPa)	8,32	7,53	7,98
Dämpf. rel. (%)	38,7	41,3	36,9

Die Vulkanisate der erfindungsgemäßen Mischung weisen wesentlich höhere Verstärkungseigenschaften auf, sie sind vergleichbar mit denen der rußgefüllten Mischung, während diese hinsichtlich der dynamischen Eigenschaften noch wesentlich übertroffen wird. Die erfindungsgemäße Mischung besitzt günstige Vulkanisations- und Verarbeitungseigenschaften.

Rezeptur F (SBR-Rezeptur)

Mischungskennwerte

Nummer		001	002	003	004
Mooneyviskosität					
ML 1/4 (100°C)		58	59	55	61
Rheometer (150°C)					
M _L (RE)		11,7	11,5	11,2	11,6
t ₂ (min:sec)		9:42	8:27	7:47	8:18
t ₉₀ (min:sec)		16:49	15:22	13:18	14:07
MH (RE)		66,4	74,5	77,4	80,6
Vulkanisation bei 140°C (min)		30	30	30	30
Stabprüfung					
Normstab 3					
M 100 (MPa)		1,21	1,62	1,72	1,74
M 200 (MPa)		1,74	2,66	2,88	3,09
M 300 (MPa)		2,38	3,48	3,84	4,06
F (MPa)		4,35	4,33	4,48	4,51
D (%)		565	423	387	371
bl. D. (%)		11	7	7	5
H (ShA)		55	59	60	61
E (%)		57	60	60	60
(12,5 mm Probekörper)					
RdV (24 h/100°C) (%)		52,0	47,8	44,0	41,7
Rölig-Prüfung					
tan delta	-	0,113	0,093	0,082	0,083
E' (MPa)		6,68	6,87	7,45	8,10

In den erfindungsgemäßen Beispielen werden durch den Silanzusatz deutlich verbesserte Verstärkungseigenschaften bei gleichzeitig verbesserter Elastizität, Druckverformung und bleibender Dehnung erreicht. Außerdem wird eine Verbesserung des dynamischen Verhalten^e (Rölig-Prüfung) bei günstigen Verarbeitungs- und Vernetzungseigenschaften gewährleistet.

Rezeptur D (Nitrilkautschuk-Rezeptur)
 Mischungskennwerte

Nummer		001	002
Mooneyviskosität			
ML 1 + 4	(100 °C)	102	95
Mooney-scorch	(120 °C)		
t 5	(min.)	9,3	11,8
Rheometer	(150 °C)		
ML	(RE)	18,4	17,0
t 2	(min:sec)	2:50	2:55
t 90	(min:sec)	11:20	13:30
MH	(RE)	95,5	111,7

Vulkanisation (30 min/150 °C)

Ringprüfung, Normring 6mm			
M 100	(MPa)	2,72	3,47
M 200	(MPa)	5,43	—
F	(MPa)	7,25	7,22
D	(%)	303	199
H	(ShA)	73	74
bl. D	(%)	7	3
RdV	(%)	36,3	33,6

(7 d/125 °C)

Alterung (7 d/100 °C)			
ZGF	(%)	12,8	-7,2
ZGD	(%)	31,0	18,6
TE-Index*	(%)	60,1	87,3

$$* \text{ TE-Index} = 100 \times F \times D (\text{gealtert}) \times D (\text{ungealtert})$$

Im erfindungsgemäßen Beispiel werden bei wesentlich erhöhtem Spannungswert, Druckverformungsrest und bleibende Dehnung, sowie das Alterungsverhalten verbessert, wobei die Mischung eine erhöhte Verarbeitungssicherheit und einen hohen Vernetzungsgrad aufweist.

Rezeptur E (Naturkautschuk-Rezeptur)
 Mischungskennwerte

Nummer		001	002	003
Mooneyviskosität				
ML 1 + 4	(100 °C)	56	65	64
Mooney-scorch	(120 °C)	31,4	35,7	33,1
t 5	(min.)			
Rheometer	(150 °C)			
ML	(RE)	11,6	14,6	14,0
t 2	(min:sec)	6:59	6:50	6:19
t 90	(min:sec)	10:58	11:21	10:02
MH	(RE)	73,0	60,0	66,0

Vulkanisation (15 min/150 °C)

Ringprüfung, Normring 6mm				
M 100	(MPa)	3,02	2,41	3,04
M 200	(MPa)	8,41	5,96	8,18
M 300	(MPa)	13,26	10,19	13,20
F	(MPa)	17,00	14,65	17,30
D	(%)	430	448	429
H	(ShA)	67	61	65
bl. D	(%)	21	21	18
E	(%)	39	43	46
A	(mm ³)	112	142	124
RdV	(%)	37,2	43,4	35,6

(24 h/100 °C)