



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 252 A5

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

5(51) C 08 K 5/54
C 08 L 21/00
C 08 J 3/24

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

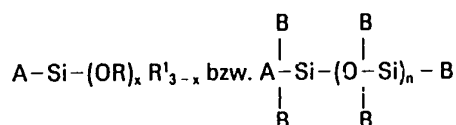
(21) DD C 08 K / 323 986 7 (22) 27. 12. 88 (44) 13.02.92

- (71) Phoenix Thüringen GmbH, Eisenacher Landstraße 70, O - 5812 Waltershausen, DE
 (72) Mertens, Wilfried, Dr. Dipl.-Chem.; Raabe, Hartmut, Dipl.-Chem.; Dittrich, Uwe, Dipl.-Chem.; Rühlmann, Klaus, Prof. Dr. rer. nat., DE
 (73) Gummiwerke Thüringen „Werner Lamberz“, O - 5812 Waltershausen; Technische Universität Dresden, O - 8027 Dresden, DE
 (74) siehe (71)

(54) Mineralisch gefüllte Kautschukmischungen

(55) Kautschukmischungen, mineralisch; Industrie, kautschukverarbeitende; Elastomere, schwefelvulkanisierbar; Füllstoffe; Organooxysilan, modifizierbar; Organooxysilylorganooligosulfide; C-S-Verknüpfungsstellen, polymerreaktiv; Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung; Vulkanisateigenschaften, verbessert

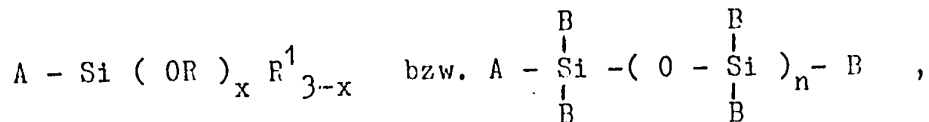
(57) Mineralisch gefüllte Kautschukmischungen zur Herstellung von Vulkanisaten, die vielseitig in der kautschukverarbeitenden Industrie anwendbar sind. Sie enthalten unter anderem schwefelvulkanisierbare Elastomere, mineralische Füllstoffe, deren Oberfläche durch Reaktion mit Organooxysilanen modifizierbar ist, ein Vernetzersystem und Organooxysilylorganooligosulfide mit mindestens zwei polymerreaktiven C-S-Verknüpfungsstellen je füllstoffreaktiver Silylgruppe, welche die Umsetzungsprodukte eines Organooxysilans bzw. -siloxans der allgemeinen Formel



mit A = Alkenyl, Cycloalkenyl, Cycloalkenylalkyl, Alkenylaryl, B = A, -OR, R¹; R = R¹ = Alkyl, Cycloalcy, Aryl, x = 2, 3; n = 1 bis 10 mit Schwefel unter bestimmten Bedingungen sind. Die daraus hergestellten Vulkanisate besitzen aufgrund verbesserter Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen verbesserte Vulkanisateigenschaften.

Patentansprüche:

Mineralisch gefüllte Kautschukmischungen zur Herstellung von Vulkanisaten, bestehend aus mindestens einem schwefelvulkanisierbaren Elastomer, einem Vernetzersystem mit mineralischen Füllstoffen, welche zu einer chemischen Wechselwirkung mit Organooxysilanen im Sinne einer Oberflächenmodifizierung fähig sind, insbesondere natürlichen oder synthetischen silikatischen Füllstoffen, wie gefällten oder pyrogenen Kieselsäuren, Silikaten oder Alumosilikaten, sowie weiteren üblichen Mischungsingredienzien, **dadurch gekennzeichnet**, daß, bezogen auf genannte mineralische Füllstoffe 0,1 bis 20 Masseanteile in % vorzugsweise 1 bis 15 Masseanteile in % Organooxysilylorganooligosulfide, welche über mindestens zwei polymerreaktive C-S-Verknüpfungsstellen je füllstoffreaktiver Organooxysilylgruppe verfügen enthalten sind, und welche durch Umsetzung eines Organoorganooxysilans bzw. -siloxans der allgemeinen Formel



wobei

A = Alkenyl, Cycloalkenyl, Cycloalkenylalkyl, Alkenylaryl mit C₁ bis C₁₀,

R = R¹ = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl mit C₁ bis C₁₂,

B = A, -OR, R¹

x = 2, 3; n = 1–10 ist,

mit Schwefel in den Molverhältnissen Silan bzw. Siloxan zu Schwefel von 1:1 bis 1:6 bei Temperaturen zwischen 100°C und 210°C bei Normaldruck synthetisiert wurden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft mineralisch gefüllte Kautschukmischungen zur Herstellung von Vulkanisaten mit verbesserter Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung und daraus resultierend mit verbesserten physikalisch-mechanischen oder dynamischen Eigenschaften.

Die Erfindung kann in der kautschukverarbeitenden Industrie zum Beispiel zur Herstellung von Reifen und technischen Gummiartikeln angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Das Bestreben der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung in silikatisch gefüllten Kautschukvulkanisaten zu verbessern, indem schwefelhaltige Organooxyorganosilane als Verstärkungsadditive eingesetzt werden, wird in der Literatur des öfteren beschrieben.

(Drescher, Schmidt, Panster, Angewandte Chemie 98, 1986; Kranz, Domka „Polymery“, Warschau 1979).

Bekannte Vertreter dieser Substanzklasse sind:

1. – Mercaptoalkyltrialkoxysilane, insbesondere
 - 3-Mercaptopropyltriethoxysilan und
 - 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan

(US-PS 4430466; Vondracek, Hradec, Rubber Chem. Technol. 57, 1984, 4; Ranney, Cameron, Lipinski, Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, 26, 1973, 9).

Die genannten Mercaptosilane bewirken durch Scorchverkürzung eine verminderte Verarbeitungssicherheit der damit hergestellten Kautschukmischungen. Die angestrebte Wechselwirkung zwischen Elastomeren und Füllstoffen tritt aufgrund der hohen Reaktivität der Mercapto-Gruppe häufig schon während der Mischungsherstellung ein, was zu negativen Veränderungen des Fließverhaltens und damit zu einer weiteren Verschlechterung des Verarbeitungsverhaltens führt. Darüber hinaus tritt ein sehr unangenehmer Geruch als Begleiterscheinung auf. International ist es noch nicht gelungen, die genannten Nachteile zu beseitigen. Deshalb werden Mercaptosilane nur in begrenztem Umfang verwendet.

2. – Bis (trialkoxysilylalkyl) polysulfide oder
 - Bis (trialkoxysilylalkylaryl) polysulfide, insbesondere
 - Bis (3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfid,
 - Bis (silylethyl) oligosulfide und
 - Bis (triethoxysilylethyltoluyl) polysulfid

(DE-OS 2255577; DE-OS 2856229; DE-OS 2536674; DE-OS 2747277; Grewatta, Wolff, Ind. Gomma 30, 1986, 8–9; Pickwell, Rubber Chem. Technol. 56, 1983, 1; EP 191929; DE-OS 3504241)

Der Einsatz dieser Verbindungen stellt gegenüber dem einfacher Mercaptosilane einen wesentlichen Fortschritt dar, da die Spaltung der oligo- bzw. polysulfidischen Ketten einen der Ausbildung der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung vorgelagerten Reaktionsschritt darstellt.

Die genannten Oligo- bzw. Polysulfide weisen jedoch eine relativ niedrige Zersetzungstemperatur auf. Bei der auf modernen Mischaggregaten in der Kautschukverarbeitenden Industrie auftretenden hohen Mischtemperaturen kann es deshalb bei Überschreitung einer kritischen Temperatur in erheblichem Umfang zur Vernetzung der Elastomermatrix und damit zu starken Wirkungsverlusten führen.

Unter diesen Bedingungen treten ebenfalls schon im Stadium der Mischungsherstellung die für die Vulkanisation beabsichtigten Modifizierungsreaktionen ein. Zur Erreichung optimaler Verstärkungswirkungen mit diesen Silanen ist deshalb die Einhaltung eines strengen Temperaturregimes während der Mischungsherstellung erforderlich. (Wolff, Rubber Chem. Technol., Akron, 55, 1982)

3. Ferner sind Organooxyorganosilane gleichen Grundtyps der allgemeinen Formel Y-F bekannt, die kompliziert gebaute schwefelhaltige funktionelle Gruppen F besitzen, wobei Y ein Trialkoxysilylalkylrest ist und F beispielsweise ein Thiocyanato-, ein Xanthiogenato-, ein Thioether-, ein Dithiokohlensäureester-, ein Isothiuroniumsalzrest und dergleichen sein kann. Der Einsatz dieser Verbindungen ist einerseits als Versuch zu werten, Vorstufen der Synthese von Mercaptosilanen selbst als Verstärkungsadditive einzusetzen, andererseits wird hiermit versucht, die Nachteile der hohen Reaktivität der Mercaptogruppen durch vorhergehende Spaltungsreaktionen zu überwinden.

Durch Anwesenheit von stickstoffhaltigen oder Thiocarbonylgruppen wird überdies das Vernetzungsverhalten stark beeinflusst. Der Spielraum zur Einstellung des Vulkanisationsverhaltens über das Vulkanisationssystem ist somit äußerst eingeschränkt, und die Mischungen weisen für viele Verwendungszwecke eine ungenügende Verarbeitungssicherheit auf. Da die Wirkung dieser Stoffe auf Zersetzung des schwefelhaltigen Restes unter Abspaltung niedermolekularer, meist flüchtiger Produkte unter Bildung der genannten Mercaptosilane bzw. deren aktiver Fragmente beruht, stehen ihrem industriellen Einsatz auch vom arbeitshygienischen Gesichtspunkt Bedenken entgegen. Gegenwärtig werden diese unter 3. genannten Verbindungen nicht industriell genutzt.

4. Weiterhin sind Amino-substituierte polysulfidische Silan-Kupplungsagenzien bekannt (US-PS 4151157), welche über einen aufwendigen Syntheseweg zugänglich sind.

Aufgrund ihrer zusätzlichen Amino-Funktionalität wird hier ebenfalls das Vernetzungsverhalten stark beeinflusst, was die Möglichkeiten der Rezepturgestaltung stark einschränkt und für viele Anwendungszwecke nur eine unzureichende Verarbeitungssicherheit bewirkt.

Alle derzeitig bekannten Verstärkungsadditive auf Basis schwefelhaltiger Organooxyorganosilane weisen den gemeinsamen Nachteil auf, daß maximal eine polymerreaktive C-S-Verknüpfungsstelle je füllstoffreaktiver Organooxyorganosilylgruppe im Molekül vorhanden ist, was natürlich die Wirksamkeit dieser Verstärkungsadditive einschränkt. Ein weiterer Nachteil der genannten Substanzen besteht in ihrer sehr aufwendigen und teuren Synthese, welche bei einer industriellen Verwendung in einem ungünstigen Verhältnis zu den damit erreichbaren technischen Vorteilen steht.

Die bekannten schwefelhaltigen Silanhaftmittel werden aufgrund ihrer hohen Kosten nur selten in der Kautschukverarbeitenden Industrie verwendet.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, mineralisch gefüllte Kautschukmischungen zu entwickeln, die ein leichtzugängliches und ökonomisch günstiges Verstärkungsadditiv enthalten, deren Vulkanisate höhere Gebrauchswerteigenschaften besitzen und bei deren Anwendung es möglich ist, teure Rohstoffe mengenmäßig zu reduzieren oder durch billigere zu ersetzen.

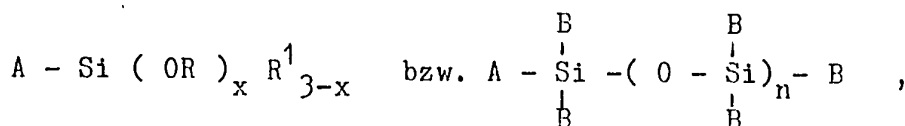
Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine mineralisch gefüllte Kautschukmischung mit guter Verarbeitungssicherheit zur Herstellung von Vulkanisaten mit verbesserter Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung und daraus resultierenden verbesserten physikalisch-mechanischen und/oder dynamischen Eigenschaften zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem der Kautschukmischung neben üblichen Mischungsingredienzien Organooxysilylorganooligosulfide, welche über mindestens zwei polymerreaktive C-S-Verknüpfungsstellen je füllstoffreaktiver Organooxysilylgruppe verfügen, als Verstärkungsadditive zugesetzt werden.

Die eingesetzte Menge der Organooxyorganooligosulfide beträgt 0,1 bis 20 Masseanteile in %, vorzugsweise 1 bis 15 Masseanteile in % bezogen auf mineralische Füllstoffe, welche zu einer chemischen Wechselwirkung mit Organooxyorganosilanen im Sinne einer Oberflächemodifizierung fähig sind.

Das in der erfindungsgemäßen Mischung eingesetzte Verstärkungsadditiv wurde durch Umsetzung eines Organooorganooxysilans bzw. -siloxans der allgemeinen Formel



wobei

A = Alkenyl, Cycloalkenyl, Cycloalkenylalkyl, Alkenylaryl mit C₁ bis C₁₀,

R = R¹ = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl mit C₁ bis C₁₂,

x = 2, 3; n = 1-10 ist,

mit Schwefel in den Molverhältnissen Silan bzw. Siloxan zu Schwefel von 1:1 bis 1:6 bei Temperaturen zwischen 100°C und 210°C bei Normaldruck synthetisiert.

Zur besseren Handhabung, Einarbeitung und Dispergierung der Verstärkungsadditive in der Mischung ist es vorteilhaft, die erfindungsgemäß eingesetzten Organooxyorganooligosulfide in Form von Präparationen mit pulverförmigen Stoffen, z. B. Russen, zu verwenden.

Als mineralische Füllstoffe, welche zu einer chemischen Wechselwirkung mit Organooxysilanen im Sinne einer Oberflächenmodifizierung fähig sind, werden vorzugsweise silikatische Füllstoffe, insbesondere natürliche oder synthetische Kieselsäuren, Silikate, Aluminosilikate, z. B. gefällte Kieselsäuren, pyrogene Kieselsäuren, gefällte Calciumsilikate, gefällte Aluminiumsilikate, Tone, Kaoline, Kieselgerüste eingesetzt. Die mineralischen Füllstoffe sind in Dosierungen von 1 bis 500 phr, vorzugsweise 5 bis 150 phr in der Kautschukmischung enthalten. Durch den Einsatz hochwirksamer und auf einfachem Wege herstellbarer Organooxysilylorganooligosulfide, welche im Vergleich zu herkömmlichen schwefelhaltigen Silanhaftmitteln eine höhere Anzahl potentieller Kautschuk-Füllstoff-Verknüpfungsstellen besitzen, ist es mit den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen möglich, wesentliche, im Zusammenhang mit der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung stehende Vulkanisatseigenschaften wie Spannungswerte, Zugfestigkeit, Härte, Elastizität, Abrieb, bleibende Verformung, Druckverformungsrest, dynamischen Verlustfaktor, dynamischen Wärmehaushalt in vorteilhafter Weise zu verbessern. Gleichzeitig weisen die erfindungsgemäßen Mischungen eine gute Verarbeitungssicherheit und ein günstiges Vernetzungsverhalten auf.

Die Beeinflussung des Vulkanisationssystems durch die erfindungsgemäß einzusetzenden Organooxysilylorganooligosulfide ist gering, was eine große Variabilität für die Rezepturgestaltung und eine gute Anpassung des Vernetzungsverhaltens der Mischungen an die jeweiligen Verarbeitungsbedingungen gestattet.

Die Ausbildung der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung erfolgt in erwünschter Weise weitestgehend parallel zur Vernetzungsreaktion.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen liegt in ihrer hohen Beständigkeit gegenüber der Einwirkung höherer Mischtemperaturen, wie sie auf modernen Kautschukmischanlagen auftreten, soweit in ihnen noch keine Vulkanisationsmittel enthalten sind. Dies ist durch die thermische Stabilität der eingesetzten Organooxysilylorganooligosulfide bedingt.

Ausführungsbeispiele

Alle verwendeten Kautschukmischungen wurden nach gemäß dem Stand der Technik üblichen zweistufigen Mischverfahren auf einem Laborinnenmischer GK4N mit anschließender Homogenisierung auf einem Laborwalzwerk hergestellt. Zwischen der Herstellung der ersten und zweiten Mischstufe wurde eine Lagerzeit von mindestens 12 Stunden eingehalten. Die in den Rezepturen angegebenen Mengen sind jeweils bezogen auf 100 Teile Kautschukpolymer.

Beispiel 1

Nitrilkautschuk-Rezeptur, hitzebeständig	Vergleichs- mischung	Erfindungs- gemäße Mischung
	001	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-Doelau/DDR)	4,00	4,00
Zinkoxid	5,00	5,00
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
Silan T 46	—	3,50
Summe	178,75	182,25
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	2:50
t 90 (min:sec)	11:20	13:30
MH (RE)	95,5	111,7

Fortsetzung Beispiel 1
Nitrilkautschuk-Rezeptur,
hitzebeständig

	Vergleichs- mischung	Erfindungs- gemäße Mischung
	001	002
Vulkanisation (30 min/150 °C)		
Ringprüfung, Normring 6 mm		
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)		
ZG F (%)	12,8	-7,2
ZG D (%)	31,0	18,6
TE-Index* (%)	60,1	87,3
* TE-Index = $100 \cdot F \cdot D (\text{Gealtert}) / F \cdot D (\text{ungealtert})$.		

Silan T 46: Umsetzungsprodukt von 2-Cyclohexenylethyltriethoxysilan mit Schwefel im Molverhältnis 1:5

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.

Beispiel 2

EPDM-Rezeptur

	Vergleichs- mischung	Erfindungs- gemäße Mischung
	001	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-Doelau/DDR)	5,00	5,00
Polyethylenglycol	2,00	2,00
Zinkoxid	5,00	5,00
Stearinsäure	2,00	2,00
N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl- sulfenamid	2,00	2,00
Tetramethylthiuramdisulfid	1,00	1,00
Zink-N-ethyl-N-phenyl- dithiocarbamat	1,50	1,50
Schwefel	1,50	1,50
Silan T 46	—	3,00
Summe	285,00	288,00

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

Fortsetzung Beispiel 2
EPDM-Rezeptur
hitzebeständig

	Vergleichs- mischung 001	Erfindungs- gemäße Mischung 002
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)		

Silan T 46: Umsetzungsprodukt von 2-Cyclohexenylethyltriethoxysilan mit Schwefel im Molverhältnis 1:5

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

Beispiel 3
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
Zirkoxid	5,00	5,00	5,00
Stearinsäure	2,00	2,00	2,00
Ozonschutzwachs	2,00	2,00	2,00
N-Phenyl-2-naphthyl-amin	1,50	1,50	1,50
N-Phenyl-N'-isopropyl- p-phenylendiamin	1,50	1,50	1,50
N-Cyclohexyl-2-benzo- thiazyl-sulfenamid	1,50	1,50	1,50
N-(Cyclohexylthio)- phthalimid	0,50	0,50	0,50
Schwefel	2,00	2,00	2,00
Silan T 46	—	—	3,00
Summe	179,00	179,00	182,00

Silan T 46: Umsetzungsprodukt von 2-Cyclohexenylethyltriethoxysilan mit Schwefel im Molverhältnis 1:5

Mischungskennwerte	001	002	003
Nummer			
Mooneyviskosität ML 1 + 4 (100 °C)	56	65	64
Mooney-scorch (120 °C) t 5 (min)	31,4	35,7	33,1
Rheometer (150 °) 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

Fortsetzung Beispiel 3 Naturkautschuk-Rezeptur	Vergleichs- mischung Ganz-Ruß 001	Vergleichs- mischung 002	Erfindungs- gemäße Mischung 003
Vulkanisation (15 min/150 °C)			
Ringprüfung, Normring 6 mm			
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)			
Flexometer-Prüfung			
Prüfdauer 40 min			
delta T (K)	27,0	28,0	23,0
Röllig-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.

Beispiel 4 OeSBR/BR-Rezeptur	Vergleichs- mischung Ganz-Ruß 001	Vergleichs- mischung 002	Erfindungs- gemäße Mischung 003
ölgestreckter Styren- butadienkautschuk (SRB 1712)	110,00	110,00	110,00
1,4-cis-Polybutadien	20,00	20,00	20,00
HAF-Ruß (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-phenyldiamin	1,50	1,50	1,50
Ozonschutzwachs	2,00	2,00	2,00
N-Cyclohexyl-2-benzo- thiazyl-sulfenamid	1,50	1,50	1,50
Schwefel	2,50	2,50	2,50
Silan T 46	—	—	3,00
Summe	220,50	220,50	223,50
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

Fortsetzung Beispiel 4
OeSBR/BR-Rezeptur

	Vergleichs- mischung Ganz-Ruß 001	Vergleichs- mischung 002	Erfindungs- gemäße Mischung 003
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
H ₁₀ 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

Silan T46: Umsetzungsprodukt von 2-Cyclohexenylethyltriethoxysilan mit Schwefel im Molverhältnis 1:5

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.