

(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
06. Juni 2019 (06.06.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/105758 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 83/14 (2006.01) C08K 5/548 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/081486

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. November 2018 (16.11.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2017 221 269.1

28. November 2017 (28.11.2017) DE

(71) Anmelder: **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder: **KÖPFER, Alexander**; Dorfmatteweg 3, 79872 Bernau im Schwarzwald (DE). **RÖBEN, Caren**; Holunderweg 33, 45133 Essen (DE). **HASSE, Andre**; Vogelsruth 14, 52428 Jülich (DE). **FORSTER, Frank**; Meisenweg 24, 63825 Schöllkrippen (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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)

(54) Title: SILANE MIXTURES AND PROCESS FOR PREPARING SAME

(54) Bezeichnung: SILANMISCHUNGEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to silane mixtures which contain a silane of formula I $(R^1)_y(R^2)_{3-y}Si-R^3-(S-R^4)_n-S_x-R^5$ (I), and a silane of formula II $(R^1)_y(R^2)_{3-y}Si-R^3-S-R^3-Si(R^1)_y(R^2)_{3-y}$ (II), the molar ratio of the silane of formula I to the silane of formula II being 15:85 to 90:10. The silane mixture according to the invention can be prepared by mixing the silanes of formula I with the silanes of formula II.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Silanmischungen, enthaltend ein Silan der Formel I $(R^1)_y(R^2)_{3-y}Si-R^3-(S-R^4)_n-S_x-R^5$ (I), und ein Silan der Formel II $(R^1)_y(R^2)_{3-y}Si-R^3-S-R^3-Si(R^1)_y(R^2)_{3-y}$ (II), wobei das Molverhältnis von Silan der Formel I zu Silan der Formel II 15:85 - 90:10 beträgt. Die erfindungsgemäße Silanmischung kann hergestellt werden durch Mischen der Silane der Formel I und Silane der Formel II.

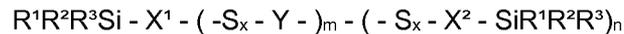


WO 2019/105758 A1

1
Silanmischungen und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft Silanmischungen und Verfahren zur deren Herstellung.

- 5 Aus EP 0670347 und EP 0753549 sind Kautschukmischungen, enthaltend mindestens einen Vernetzer, einen Füllstoff, gegebenenfalls weitere Kautschukhilfsmittel sowie mindestens ein Verstärkungsadditiv der Formel



bekannt.

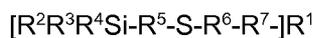
10

Aus JP2012149189 ist das Silan der Formel $(R^1O)R^2_{(3-l)}Si-R^3-(S_mR^4)_n-S-R^5$, mit $R^5 = -C(=O)-R^6$ $R^6 = C1-C20$ bekannt.

Ferner sind aus EP 1375504 Silane der Formel

- 15 $(R^1O)_{(3-P)}(R^2)_P Si-R^3-S_m-R^4-(S_n-R^4)_q-S_m-R^3-Si(R^2)_P(OR^1)_{(3-P)}$
 bekannt.

Aus WO 2005/059022 sind Kautschukmischungen, enthaltend ein Silan der Formel



- 20 bekannt.

Ferner sind Kautschukmischungen, enthaltend ein bifunktionelles Silan und ein weiteres Silan der Formel $(Y)G(Z)$ (WO 2012/092062) und Kautschukmischungen, enthaltend Bistriethoxysilylpropylpolysulfid und Bistriethoxysilylpropylmonosulfid (EP1085045) bekannt.

25

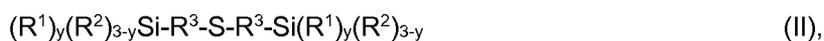
Aus EP 1928949 ist eine Kautschukmischung, enthaltend die Silane $(H_5C_2O)_3Si-(CH_2)_3-X-(CH_2)_6-S_2-(CH_2)_6-X-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ und/oder $(H_5C_2O)_3Si-(CH_2)_3-X-(CH_2)_{10}-S_2-(CH_2)_6-X-(CH_2)_{10}-Si(OC_2H_5)_3$ und $(H_5C_2O)_3Si-(CH_2)_3-S_m-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ bekannt.

- 30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Silanmischungen zur Verfügung zu stellen, welche gegenüber aus dem Stand der Technik bekannten Silanen einen verbesserten Rollwiderstand und eine verbesserte Bruchenergiedichte in Kautschukmischungen aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist eine Silanmischung, enthaltend ein Silan der Formel I

- 35 $(R^1)_y(R^2)_{3-y}Si-R^3-(S-R^4)_n-S_x-R^5$ (I),

und ein Silan der Formel II



wobei R^1 gleich oder verschieden sind und C1-C10-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy- oder Ethoxygruppen, Phenoxygruppe, C4-C10-Cycloalkoxygruppen oder Alkylpolyethergruppe $-O-(R^6-O)_r-R^7$ mit R^6 gleich oder verschieden sind und eine verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatische/aromatische zweibindige C1-C30-Kohlenwasserstoffgruppe sind, vorzugsweise $-CH_2-CH_2-$, r eine ganze Zahl von 1 bis 30,

40

- vorzugsweise 3 bis 10, und R⁷ unsubstituierte oder substituierte, verzweigte oder unverzweigte einbindige Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen, vorzugsweise C₁₃H₂₇ Alkyl-Gruppe ist, R² gleich oder verschieden sind und C₆-C₂₀-Arylgruppen, vorzugsweise Phenyl, C₁-C₁₀-Alkylgruppen, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, C₂-C₂₀-Alkenylgruppe, C₇-C₂₀-Aralkylgruppe oder
- 5 Halogen, vorzugsweise Cl ist, R³ gleich oder verschieden sind und eine verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatische/aromatische zweibindige C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffgruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-, besonders bevorzugt C₁-C₁₀-, ganz besonders bevorzugt C₂-C₈-, insbesondere bevorzugt CH₂CH₂ und CH₂CH₂CH₂ sind,
- 10 R⁴ gleich oder verschieden sind und eine verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatische/aromatische zweibindige C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffgruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-, besonders bevorzugt C₁-C₁₀-, ganz besonders bevorzugt C₂-C₇-, insbesondere bevorzugt (CH₂)₆, sind, x eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, vorzugsweise 1 bis 4, besonders bevorzugt 1 oder 2, ist,
- 15 für x gleich 1 R⁵ Wasserstoff oder eine -C(=O)-R⁸ Gruppe mit R⁸ gleich Wasserstoff, eine C₁-C₂₀ Alkylgruppe, vorzugsweise C₁-C₁₇, C₆-C₂₀-Arylgruppen, vorzugsweise Phenyl, C₂-C₂₀-Alkenylgruppe oder eine C₇-C₂₀-Aralkylgruppe ist und n gleich 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1, ist, für x gleich 2 bis 10 R⁵ gleich -(R⁴-S)_n-R³-Si(R¹)_y(R²)_{3-y} ist und n gleich 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1, ist,
- 20 und y gleich oder verschieden sind und 1, 2 oder 3 sind, und das Molverhältnis an Silan der Formel I zu Silan der Formel II 20:80 – 90:10, vorzugsweise 25:75 – 90:10, besonders bevorzugt 30:70-90:10, ganz besonders bevorzugt 35:65 – 90:10, beträgt.
- 25 Bevorzugt kann die Silanmischung ein Silan der Formel I
- $$(R^1)_y(R^2)_{3-y}Si-R^3-(S-R^4)_n-S_x-R^5 \quad (I),$$
- und ein Silan der Formel II
- $$(R^1)_y(R^2)_{3-y}Si-R^3-S-R^3-Si(R^1)_y(R^2)_{3-y} \quad (II),$$
- enthalten, wobei n gleich 1 sind und R¹, R², R³, R⁴, R⁵, x und y die gleiche Bedeutung haben wie
- 30 oben beschrieben.

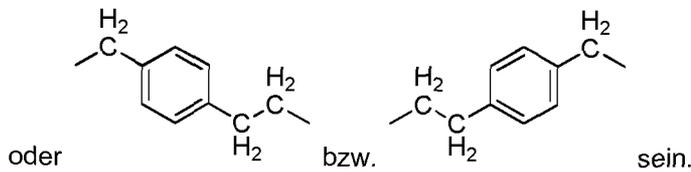
Die erfindungsgemäße Silanmischung kann weitere Additive enthalten oder nur aus Silanen der Formel I und Silanen der Formel II bestehen.

- 35 Die erfindungsgemäße Silanmischung kann Oligomere, die durch Hydrolyse und Kondensation der Silane der Formel I und/oder Silane der Formel II entstehen, enthalten.

- Die erfindungsgemäße Silanmischung kann auf einem Träger, beispielsweise Wachs, Polymer oder Ruß, aufgebracht sein. Die erfindungsgemäße Silanmischung kann auf einer Kieselsäure
- 40 aufgebracht sein, wobei die Anbindung physikalisch oder chemisch erfolgt sein kann.

3

- R³ bzw. R⁴ können unabhängig voneinander -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH(CH₃)CH₂-, -C(CH₃)₂-, -CH(C₂H₅)-, -CH₂CH₂CH(CH₃)-, -CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
- 5 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
- 10 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,



R¹ kann bevorzugt Methoxy oder Ethoxy sein.

15

Silane der Formel I können bevorzugt sein:

- (EtO)₃Si-CH₂-S₂-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S₂-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S₂-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,
- 20 (EtO)₃Si-CH₂-S₄-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S₄-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S₄-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,
- 25 (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₂-S₂-(CH₂)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-S₂-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S₂-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,
- 30 (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₂-S₂-(CH₂)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-S₂-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S₂-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,
- 35 (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₃-S₂-(CH₂)₃-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S₂-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S₂-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,
- (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₄-S₂-(CH₂)₄-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₄-S₂-(CH₂)₄-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,

- (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₆H₁₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₇H₁₅,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₉H₁₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₁H₂₃,
 5 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₃H₂₇,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₅H₃₁,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₇H₃₅,
- (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-CH₃,
 10 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₂H₅,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₃H₇,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₄H₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₅H₁₁,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₆H₁₃,
 15 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₇H₁₅,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₉H₁₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₁H₂₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₃H₂₇,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₅H₃₁,
 20 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₇H₃₅,
- (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-CH₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₂H₅,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₃H₇,
 25 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₄H₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₅H₁₁,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₆H₁₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₇H₁₅,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₉H₁₉,
 30 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₁H₂₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₃H₂₇,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₅H₃₁,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₇H₃₅,
- 35 Insbesondere bevorzugt ist das Silan der Formel I
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-CH₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₇H₁₅ und (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₇H₃₅.
- Silane der Formel II können bevorzugt sein:
- 40 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,

- (EtO)₃Si-(CH₂)₄-S-(CH₂)₄Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₅-S-(CH₂)₅Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₆-S-(CH₂)₆Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₇-S-(CH₂)₇Si(OEt)₃,
 5 (EtO)₃Si-(CH₂)₈-S-(CH₂)₈Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₉-S-(CH₂)₉Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₁₀-S-(CH₂)₁₀Si(OEt)₃,

Insbesondere bevorzugt ist das Silan der Formel II

- 10 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃Si(OEt)₃.

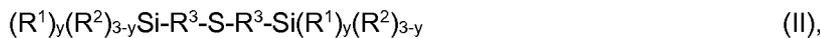
Ganz besonders bevorzugt ist eine Silanmischung aus (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-CH₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₇H₁₅ oder (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₇H₃₅ und (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃Si(OEt)₃.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Silanmischung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Silan der Formel I



- 20 und ein Silan der Formel II



wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, n, x und y die oben genannte Bedeutung haben,

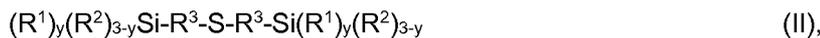
in einem Molverhältnis von 20:80 – 90:10, vorzugsweise 25:75 – 90:10, besonders bevorzugt 30:70-90:10, ganz besonders bevorzugt 35:65 – 90:10, mischt.

25

Vorzugsweise kann man ein Silan der Formel I



und ein Silan der Formel II



- 30 wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, x und y die oben genannte Bedeutung haben und n gleich 1 sind, mischen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter Luftausschluss durchgeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden, zum Beispiel unter Argon oder Stickstoff, bevorzugt unter Stickstoff.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Normaldruck, erhöhtem Druck oder reduziertem Druck durchgeführt werden. Bevorzugt kann das erfindungsgemäße Verfahren bei Normaldruck durchgeführt werden.

40

Erhöhter Druck kann ein Druck von 1,1 bar bis 100 bar, bevorzugt von 1,1 bar bis 50 bar, besonders bevorzugt von 1,1 bar bis 10 bar und ganz besonders bevorzugt von 1,1 bis 5 bar, sein.

Reduzierter Druck kann ein Druck von 1 mbar bis 1000 mbar, bevorzugt 250 mbar bis 1000 mbar, besonders bevorzugt 500 mbar bis 1000 mbar sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zwischen 20 °C und 100 °C, bevorzugt zwischen 20 °C und 50 °C, besonders bevorzugt zwischen 20 °C und 30 °C, durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem Lösungsmittel, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Octan, Dekan, Toluol, Xylol, Aceton, Acetonitril, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Tetrachlorethylen, Diethylether, Methylterbutylether, Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Pyridin oder Essigsäuremethylester oder einer Mischung der zuvor genannten Lösungsmittel durchgeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann bevorzugt ohne Lösungsmittel durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäße Silanmischung kann als Haftvermittler zwischen anorganischen Materialien, zum Beispiel Glaskugeln, Glassplittern, Glasoberflächen, Glasfasern, oder oxidischen Füllstoffen, bevorzugt Kieselsäuren wie gefällten Kieselsäuren und pyrogenen Kieselsäuren, und organischen Polymeren, zum Beispiel Duroplasten, Thermoplasten oder Elastomeren, beziehungsweise als Vernetzungsmittel und Oberflächenmodifizierungsmittel für oxidische Oberflächen verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Silanmischung kann als Kopplungsreagenzien in gefüllten Kautschukmischungen, beispielsweise Reifenauflflächen, technischen Gummiartikeln oder Schuhsolen, verwendet werden.

Vorteile der erfindungsgemäßen Silanmischungen sind ein verbesserter Rollwiderstand und eine verbesserte Verstärkung in Kautschukmischungen.

30 **Beispiele**

NMR-Methode: Die in den Beispielen als Analysenergebnisse angegebenen Molverhältnisse und Massenanteile stammen aus ¹³C-NMR-Messungen mit den folgenden Kennzahlen: 100.6 MHz, 1000 Scans, Lösungsmittel CDCl₃, interner Standard für die Kalibrierung: Tetramethylsilan, Relaxationshilfsmittel Cr(acac)₃, für die Bestimmung des Massenanteils im Produkt wird eine definierte Menge Dimethylsulfon als interner Standard zugegeben und aus den Molverhältnissen der Produkte dazu der Massenanteil berechnet.

Vergleichsbeispiel 1: 3-Octanoylthio-1-propyltriethoxysilane NXT Silan der Firma Momentive Performance Materials.

Vergleichsbeispiel 2: Bistriethoxysilyloctan der Firma ABCR GmbH.

Vergleichsbeispiel 3: Bis(triethoxysilylpropyl)disulfide der Firma Evonik Industries AG.

Vergleichsbeispiel 4: 1-Chlor-6-thiopropyltriethoxysilylhexan

5 NaOEt (21% in EtOH; 1562 g; 4,820 mol) wurde über 1 h zu Mercaptopropyltriethoxysilan (1233 g; 5,170 mol) dosiert während bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung 2 h am Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur erkalten gelassen. Das entstandene Intermediat wurde über 30 min zu auf 80 °C erwärmtem 1,6-Dichlorhexan (4828 g; 31,14 mol) dosiert. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch
10 3 h am Rückfluss erhitzt bevor es auf Raumtemperatur erkalten gelassen wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und der Filterkuchen mit EtOH gespült. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Zwischenprodukt 1-Chlor-6-thiopropyltriethoxysilylhexan (Ausbeute: 89%, Molverhältnis: 97% 1-Chlor-6-thiopropyltriethoxysilylhexan, 3% Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexan; Gew.-%: 95 Gew.-% 1-Chlor-6-thiopropyltriethoxysilylhexan, 5 Gew.-% 1,6-Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexan) als farblose bis
15 braune Flüssigkeit erhalten.

Vergleichsbeispiel 5: 6-Bis(thiopropyltriethoxysilylhexyl)disulfid

6-Bis(thiopropyltriethoxysilylhexyl)disulfid wurde gemäß Synthesebeispiel 1 und Beispiel 1 der
20 EP 1375504 hergestellt.

Gegenüber dem Synthesebeispiel 1 der EP 1375504 wurde das Zwischenprodukt nicht destilliert.

Analytik: (88% Ausbeute, Molverhältnis: Silan der Formel I: 94%

$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ und Silan der Formel II: 6%

$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$, Gew.-%: Silan der Formel I: 95 Gew.-%

25 $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ und Silan der Formel II: 5 Gew.-%

$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$

Vergleichsbeispiel 6: S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thioacetat

30 Na_2CO_3 (59,78 g; 0,564 mol) und eine wässrige Lösung von NaSH (40% in Wasser; 79,04 g; 0,564 mol) wurden mit Wasser (97,52 g) vorgelegt. Dann wurde Tetrabutylphosphoniumbromid (TBPB) (50% in Wasser; 3,190 g; 0,005 mol) zugegeben und Acetylchlorid (40,58 g; 0,517 mol) über 1 h zugetropft wobei die Reaktionstemperatur bei 25-32 °C gehalten wurde. Nach vollständiger Zugabe des Acetylchlorids wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde TBPB (50% in Wasser; 3,190 g; 0,005 mol) und 1-Chlor-6-thiopropyltriethoxysilylhexan (aus Vergleichsbeispiel 4; 167,8 g; 0,470 mol) zugegeben und 3-5 h am Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels
35 Gaschromatographie verfolgt. Als das 1-Chlor-6-thiopropyltriethoxysilylhexan zu >96% abreagiert war wurde Wasser zugegeben bis sich alle Salze gelöst hatten und die Phasen wurden separiert. Die flüchtigen Bestandteile der organischen Phase wurden unter vermindertem Druck entfernt und S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thioacetat (Ausbeute: 90%, Molverhältnis: 97% S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thioacetat, 3% Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexan; Gew.-%: 96
40 Gew.-% S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thioacetat, 4 Gew.-% 1,6-Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexan) als gelbe bis braune Flüssigkeit erhalten.

Vergleichsbeispiel 7: S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thiooctanoat

Na₂CO₃ (220,2 g; 2,077 mol) und eine wässrige Lösung von NaSH (40% in Wasser; 291,2 g; 2,077 mol) wurden mit Wasser (339,2 g) vorgelegt. Dann wurde Tetrabutylammoniumbromid

- 5 (TBAB) (50% in Wasser; 10,96 g; 0,017 mol) zugegeben und Octanoylchlorid (307,2 g; 1,889 mol) über 2,5 h zugetropft wobei die Reaktionstemperatur bei 24-28 °C gehalten wurde. Nach vollständiger Zugabe des Octanoylchlorids wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde TBAB (50% in Wasser; 32,88 g; 0,051 mol) und 1-Chlor-6-thiopropyltriethoxysilylhexan (aus Vergleichsbeispiel 4, 606,9 g; 1,700 mol) zugegeben und 10 h am Rückfluss erhitzt. Dann wurde
- 10 Wasser zugegeben bis sich alle Salze gelöst haben und die Phasen werden separiert. Die flüchtigen Bestandteile der organischen Phase wurden unter vermindertem Druck entfernt und S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thiooctanoat (Ausbeute: 95%, Molverhältnis: 97% S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thiooctanoat, 3% Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexan; Gew.-%: 96 Gew.-% S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thiooctanoat, 4 Gew.-% 1,6-
- 15 Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexan) als gelbe bis braune Flüssigkeit erhalten.

Vergleichsbeispiel 8: S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thiooctadecanoat

S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thiooctadecanoat wurde aus 1-Chlor-6-

thiopropyltriethoxysilylhexan (aus Vergleichsbeispiel 4) entsprechend des Synthesebeispiels 1 und

- 20 3 in JP2012149189 hergestellt.
- S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thiooctadecanoat (Ausbeute: 89%, Molverhältnis: 97% S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thiooctadecanoat, 3% Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexan; Gew.-%: 97 Gew.-% S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thiooctadecanoat, 3 Gew.-% 1,6-
- 25 Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexan) wurde als gelbe bis braune Flüssigkeit erhalten.

Vergleichsbeispiel 9: Bis(triethoxysilylpropyl)sulfid

Zu einer Lösung von Chlorpropyltriethoxysilan (361 g; 1,5 mol; 1,92 eq) in Ethanol (360 ml) wurde

Na₂S (61,5 g; 0,78 mol; 1,00 eq) portionsweise so zugegeben, dass 60 °C nicht überschritten

wurden. Nach vollständiger Zugabe wurde 3 h am Rückfluss erhitzt ehe auf Raumtemperatur

- 30 erkalten gelassen wurde. Das Reaktionsprodukt wurde durch Filtration von ausgefallenen Salzen befreit. Durch eine destillative Aufreinigung (0,04 mbar; 110 °C) konnte das Produkt (Ausbeute: 73%, Reinheit: >99% im ¹³C-NMR) als klare Flüssigkeit erhalten werden.

Vergleichsbeispiel 10: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,84 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 1 mit

- 35 1,65 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 2 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 83 % (EtO)₃Si(CH₂)₃SCO(CH₂)₆CH₃ und 17 % (EtO)₃Si(CH₂)₆Si(OEt)₃.

Vergleichsbeispiel 11: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,84 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 1 mit

2,47 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 2 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht

- 40 einem Molverhältnis: 77 % (EtO)₃Si(CH₂)₃SCO(CH₂)₆CH₃ und 23 % (EtO)₃Si(CH₂)₆Si(OEt)₃.

Vergleichsbeispiel 12: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,84 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 3 mit 2,65 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 71 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ und 29 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

5

Vergleichsbeispiel 13: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,84 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 3 mit 3,65 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 64 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ und 36 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

10

Vergleichsbeispiel 14: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,30 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 1 mit 2,53 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 2 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 75 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ und 25 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OEt})_3$.

15

Vergleichsbeispiel 15: In einen PE-Flachbeutel wurden 4,20 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 1 mit 3,79 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 2 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 57 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ und 43 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OEt})_3$.

20

Vergleichsbeispiel 16: In einen PE-Flachbeutel wurden 2,10 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 1 mit 5,06 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 2 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 33 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ und 67 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OEt})_3$.

25

Vergleichsbeispiel 17: In einen PE-Flachbeutel wurden 4,10 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 3 mit 2,44 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 61 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ und 39 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

30

Vergleichsbeispiel 18: In einen PE-Flachbeutel wurden 2,74 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 3 mit 3,65 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 41 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ und 59 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

35

Beispiel 1: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,84 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 1 mit 1,66 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 83 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ und 17 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

40

Beispiel 2: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,84 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 1 mit 2,49 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 77 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ und 23 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

Beispiel 3: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,84 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 5 mit 1,71 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem

Molverhältnis: 66 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ und 34 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

5 Beispiel 4: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,84 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 5 mit 2,57 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 58 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ und 42 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

10 Beispiel 5: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,84 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 6 mit 1,53 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 80 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCOCH}_3$ und 20 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

15 Beispiel 6: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,84 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 6 mit 2,29 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 74 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCOCH}_3$ und 26 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

20 Beispiel 7: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,84 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 7 mit 1,26 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 80 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ und 20 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

25 Beispiel 8: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,84 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 7 mit 1,89 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 74 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ und 26 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

30 Beispiel 9: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,84 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 8 mit 0,98 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 80 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ und 20 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

35 Beispiel 10: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,84 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 8 mit 1,46 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 74 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ und 26 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

40 Beispiel 11: In einen PE-Flachbeutel wurden 8,40 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 1 mit 1,28 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 89 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ und 11 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

Beispiel 12: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,30 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 1 mit 2,55 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 75 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ und 25 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

Beispiel 13: In einen PE-Flachbeutel wurden 4,20 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 1 mit 3,83 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 57 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ und 43 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

5 Beispiel 14: In einen PE-Flachbeutel wurden 2,10 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 1 mit 5,10 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 33 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ und 67 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

10 Beispiel 15: In einen PE-Flachbeutel wurden 8,15 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 5 mit 1,28 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 74 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ und 26 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

15 Beispiel 16: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,11 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 5 mit 2,55 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 56 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ und 44 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

20 Beispiel 17: In einen PE-Flachbeutel wurden 4,08 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 5 mit 3,83 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 38 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ und 62 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

25 Beispiel 18: In einen PE-Flachbeutel wurden 9,14 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 5 mit 1,28 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 76 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ und 24 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

30 Beispiel 19: In einen PE-Flachbeutel wurden 6,86 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 5 mit 2,55 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 59 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ und 41 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

35 Beispiel 20: In einen PE-Flachbeutel wurden 4,57 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 5 mit 3,83 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 40 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ und 60 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

40 Beispiel 21: In einen PE-Flachbeutel wurden 11,08 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 7 mit 1,28 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 85 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ und 15 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

Beispiel 22: In einen PE-Flachbeutel wurden 8,31 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 7 mit 2,55 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 72 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ und 28 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

Beispiel 23: In einen PE-Flachbeutel wurden 5,54 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 7 mit 3,83 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 55 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ und 45 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

Beispiel 24: In einen PE-Flachbeutel wurden 2,77 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 7 mit 5,10 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 32 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ und 68 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

Beispiel 25: In einen PE-Flachbeutel wurden 14,32 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 8 mit 1,28 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 85 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{SCO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ und 15 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

Beispiel 26: In einen PE-Flachbeutel wurden 10,74 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 8 mit 2,55 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 72 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{SCO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ und 28 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

Beispiel 27: In einen PE-Flachbeutel wurden 7,16 Gewichtsteile Vergleichsbeispiel 8 mit 3,83 Gewichtsteilen Vergleichsbeispiel 9 eingewogen und vermischt. Diese Mischung entspricht einem Molverhältnis: 55 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{SCO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ und 45 % $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.

Beispiel 28: Gummitechnische Untersuchungen

Die für die Kautschukmischungen verwendete Rezeptur ist in der folgenden Tabelle 1 angegeben. Dabei bedeutet die Einheit phr Gewichtsanteile, bezogen auf 100 Teile des eingesetzten Rohkautschuks. Die Silanmischungen enthalten alle eine identische phr-Menge an Silan, welches während der Vulkanisation mit dem Kautschuk reagiert. Das zweite Silan wird zusätzlich zugegeben.

Verwendete Substanzen:

- a) NR TSR: Naturkautschuk (TSR = Technically Specified Rubber).
- b) Europrene Neocis BR 40, Fa. Polimeri.
- c) S-SBR: Sprintan® SLR-4601, Fa. Trinseo.
- 5 d) Kieselsäure: ULTRASIL® VN 3 GR der Firma Evonik Industries AG (gefällte Kieselsäure, BET-Oberfläche = 175 m²/g).
- e) TDAE-Öl: TDAE = Treated Distillate Aromatic Extract.
- f) 6PPD: *N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N'*-phenyl-*p*-phenylene diamine (6PPD).
- g) DPG: *N,N'*-Diphenylguanidin (DPG).
- 10 h) CBS: *N*-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid.
- i) Schwefel: Mahlschwefel.

Die Mischungsherstellung erfolgte unter in der Kautschukindustrie üblichen Verfahren in drei Stufen in einem Labormischer mit 300 Milliliter bis 3 Liter Volumen, bei dem zunächst in der ersten

15 Mischstufe (Grundmischstufe) alle Bestandteile außer dem Vulkanisationssystem (Schwefel und vulkanisationsbeeinflussende Substanzen) für 200 bis 600 Sekunden bei 145 bis 165 °C, Zieltemperaturen von 152 bis 157 °C, vermischt wurden. In der zweiten Stufe wurde die Mischung aus Stufe 1 noch einmal durchmischt, es wurde ein sogenannter Remill durchgeführt. Durch

20 Zugabe des Vulkanisationssystems in der dritten Stufe (Fertigmischstufe) wurde die Fertigmischung erzeugt, wobei für 180 bis 300 Sekunden bei 90 bis 120 °C gemischt wurde. Aus sämtlichen Mischungen wurden Prüfkörper durch Vulkanisation nach t₉₅ – t₁₀₀ (gemessen am Moving Disc Rheometer gemäß ASTM D 5289-12/ ISO 6502) unter Druck bei 160°C – 170°C hergestellt.

Das allgemeine Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen und deren Vulkanisate ist in

25 "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994 beschrieben.

Die gummitechnische Prüfung erfolgte gemäß der in Tabelle 2 angegebenen Prüfmethode. Die Ergebnisse der gummitechnischen Prüfung sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 2:

Physikalische Testung	Norm/ Bedingungen
Viskoelastische Eigenschaften des Vulkanisats bei 70°C, 1,0 Hz Payne-Effekt Dynamischer Speichermodul $G'(1\%) - (G'100\%) / \text{kPa}$	RPA (= engl. „rubber process analyzer“) in Anlehnung an ASTM D6601 vom zweiten Dehnungsdurchlauf
Viskoelastische Eigenschaften des Vulkanisats bei 55°C Payne-Effekt Dynamischer Speichermodul $E'(0,15\%) - E'(8\%) / \text{MPa}$	aus dynamisch-mechanischer Messung gemäß DIN 53 513 gemessen im Dehnungsdurchlauf (engl. „strain sweep“) bei 0,15 % und 8 % Dehnung
Zugversuch am Stab bei 23°C Bruchenergiedichte / J/cm^3	gemäß DIN 53 504 die Bruchenergiedichte entspricht der bis zum Bruch erforderliche Arbeit, bezogen auf das Volumen der Probe

Tabelle 3:

	Mischung 1	Mischung 2	Mischung 3	Mischung 4
$E'(0,15\%) - E'(8,0\%) / \text{MPa}$	7,7	7,6	6,4	7,2
$G'(1\%) - G'(100\%) / \text{kPa}$	1089	1046	1096	1106
Bruchenergiedichte / J/cm^3	25,0	23,6	26,7	23,4

	Mischung 5 Erf.	Mischung 6 Erf.	Mischung 7 Erf.	Mischung 8 Erf.	Mischung 9 Erf.
$E'(0,15\%) - E'(8,0\%) / \text{MPa}$	4,2	4,4	5,7		5,9
$G'(1\%) - G'(100\%) / \text{kPa}$	859	908	915	965	922
Bruchenergiedichte / J/cm^3	29,7	32,6	31,8	27,6	39,9

	Mischung 10 Erf.	Mischung 11 Erf.	Mischung 12 Erf.	Mischung 13 Erf.	Mischung 14 Erf.
$E'(0,15\%) - E'(8,0\%) / \text{MPa}$	5,8	4,7	4,8	4,4	4,8
$G'(1\%) - G'(100\%) / \text{kPa}$	930	885	890	918	911
Bruchenergiedichte / J/cm^3	33,9	39,1	37,0	38,9	39,6

- 5 Gegenüber den Vergleichsmischungen zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mischungen durch einen reduzierten Payne-Effekt, wie an den geringeren Differenzen für den dynamischen Speichermodul E' aus der Eplexormessung und der dynamischen Steifigkeit G' aus der RPA-Messung erkennbar, aus, wodurch eine Verbesserung im Hystereseverhalten und ein verringerter Rollwiderstand resultiert. Ferner führen die erfindungsgemäßen Silanmischungen zu Vorteilen in
- 10 den Reißigenschaften durch eine verbesserte Bruchenergiedichte.

Beispiel 29: Gummitechnische Untersuchungen

- Die für die Kautschukmischungen verwendete Rezeptur ist in der folgenden Tabelle 4 angegeben. Dabei bedeutet die Einheit phr Gewichtsanteile, bezogen auf 100 Teile des eingesetzten
- 15 Rohkautschuks. In den Silanmischungen wird ein Teil des während der Vulkanisation mit dem Kautschuk reagierenden Silans durch das zweite Silan ersetzt, das dem Kautschuk gegenüber unreaktiv ist.

Verwendete Substanzen:

- a) NR TSR: Naturkautschuk (TSR = Technically Specified Rubber).
- b) Europrene Neocis BR 40, Fa. Polimeri.
- c) S-SBR: Sprintan® SLR-4601, Fa. Trinseo.
- 5 d) Kieselsäure: ULTRASIL® VN 3 GR der Firma Evonik Industries AG (gefällte Kieselsäure, BET-Oberfläche = 175 m²/g).
- e) TDAE-Öl: TDAE = Treated Distillate Aromatic Extract.
- f) 6PPD: *N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N'*-phenyl-*p*-phenylene diamine (6PPD).
- g) DPG: *N,N'*-Diphenylguanidin (DPG).
- 10 h) CBS: *N*-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid.
- i) Schwefel: Mahlschwefel.

Die Mischungsherstellung erfolgte unter in der Kautschukindustrie üblichen Verfahren in drei Stufen in einem Labormischer mit 300 Milliliter bis 3 Liter Volumen, bei dem zunächst in der ersten
15 Mischstufe (Grundmischstufe) alle Bestandteile außer dem Vulkanisationssystem (Schwefel und vulkanisationsbeeinflussende Substanzen) für 200 bis 600 Sekunden bei 145 bis 165 °C, Zieltemperaturen von 152 bis 157 °C, vermischt wurden. In der zweiten Stufe wurde die Mischung aus Stufe 1 noch einmal durchmischt, es wurde ein sogenannter Remill durchgeführt. Durch
20 Zugabe des Vulkanisationssystems in der dritten Stufe (Fertigmischstufe) wurde die Fertigmischung erzeugt, wobei für 180 bis 300 Sekunden bei 90 bis 120 °C gemischt wurde. Aus sämtlichen Mischungen wurden Prüfkörper durch Vulkanisation nach t₉₅ – t₁₀₀ (gemessen am Moving Disc Rheometer gemäß ASTM D 5289-12/ ISO 6502) unter Druck bei 160°C – 170°C hergestellt.

Das allgemeine Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen und deren Vulkanisate ist in
25 "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994 beschrieben.

Die gummithechnische Prüfung erfolgte gemäß der in Tabelle 5 angegebenen Prüfmethode. Die Ergebnisse der gummithechnischen Prüfung sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 5:

Physikalische Testung	Norm/ Bedingungen
Viskoelastische Eigenschaften des Vulkanisats bei 70°C, 1,0 Hz	RPA (= engl. „rubber process analyzer“) in Anlehnung an ASTM D6601 vom zweiten Dehnungsdurchlauf (engl. „strain sweep“ 1% - 100%)
Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 10% Dehnung	

Tabelle 6:

	Mischung 15	Mischung 16	Mischung 17	Mischung 18	Mischung 19
$\tan \delta$ (10%) RPA	0,214	0,221	0,223	0,183	0,187

	Mischung 20 Erf.	Mischung 21 Erf.	Mischung 22 Erf.	Mischung 23 Erf.	Mischung 24 Erf.
$\tan \delta$ (10%) RPA	0,152	0,152	0,149	0,172	0,160

5

	Mischung 25 Erf.	Mischung 26 Erf.	Mischung 27 Erf.	Mischung 28 Erf.	Mischung 29 Erf.
$\tan \delta$ (10%) RPA	0,161	0,165	0,159	0,161	0,169

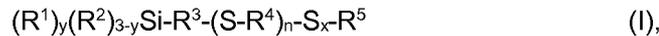
	Mischung 30 Erf.	Mischung 31 Erf.	Mischung 32 Erf.	Mischung 33 Erf.	Mischung 34 Erf.
$\tan \delta$ (10%) RPA	0,159	0,155	0,166	0,177	0,150

	Mischung 35 Erf.	Mischung 36 Erf.
$\tan \delta$ (10%) RPA	0,160	0,169

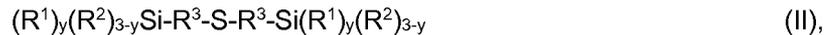
10 Der anteilige Austausch des kautschukreaktiven Silans durch das zweite Silan führt in den erfindungsgemäßen Mischungen zu einem verbesserten Rollwiderstand ($\tan \delta$ bei 10% Dehnung gemessen bei 70°C) im Vergleich zu den Vergleichsmischungen.

Patentansprüche:

1. Silanmischung, enthaltend ein Silan der Formel I



5 und ein Silan der Formel II



wobei R^1 gleich oder verschieden sind und C1-C10-Alkoxygruppen, Phenoxygruppe, C4-C10-Cycloalkoxygruppen oder Alkylpolyethergruppe $-O-(R^6-O)_r-R^7$ mit R^6 gleich oder verschieden sind und eine verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatische/aromatische zweibindige C1-C30-Kohlenwasserstoffgruppe sind, r eine ganze Zahl von 1 bis 30, und R^7 eine unsubstituierte oder substituierte, verzweigte oder unverzweigte einbindige Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen ist,

15 R^2 gleich oder verschieden sind und C6-C20-Arylgruppen, C1-C10-Alkylgruppen, C2-C20-Alkenylgruppe, C7-C20-Aralkylgruppe oder Halogen ist,

R^3 gleich oder verschieden sind und eine verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatische/aromatische zweibindige C1-C30-Kohlenwasserstoffgruppe sind,

20 R^4 gleich oder verschieden sind und eine verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatische/aromatische zweibindige C1-C30-Kohlenwasserstoffgruppe sind,

x eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

für x gleich 1 R^5 Wasserstoff oder eine $-C(=O)-R^8$ Gruppe mit R^8 gleich Wasserstoff, eine C1-C20 Alkylgruppe, C6-C20-Arylgruppen, C2-C20-Alkenylgruppe oder eine C7-C20-Aralkylgruppe ist und n gleich 0, 1, 2 oder 3 ist,

25 für x gleich 2 bis 10 R^5 gleich $-(R^4-S)_n-R^3-Si(R^1)_y(R^2)_{3-y}$ ist und n gleich 1, 2 oder 3 ist, und y gleich oder verschieden sind und 1, 2 oder 3 sind,

und das Molverhältnis an Silan der Formel I zu Silan der Formel II 20:80 – 90:10 beträgt.

2. Silanmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass n gleich 1 ist.

30 3. Silanmischung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan der Formel I $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S_2-(CH_2)_6-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S-C(=O)-CH_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S-C(=O)-C_7H_{15}$ oder $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S-C(=O)-C_{17}H_{35}$ und das Silan der Formel II $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$ ist.

4. Silanmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis an Silan der Formel I zu Silan der Formel II 35:65 – 90:10 beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung von Silanmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Silan der Formel I



und ein Silan der Formel II



wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , n , x und y die oben genannte Bedeutung haben, in einem Molverhältnis von 15:85 – 90:10 mischt.

6. Verfahren zur Herstellung von Silanmischung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass n gleich 1 sind.
7. Verfahren zur Herstellung von Silanmischung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis an Silan der Formel I zu Silan der Formel II 35:65 – 90:10 beträgt.
8. Verfahren zur Herstellung von Silanmischung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan der Formel I $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$, $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$, $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15}$ oder $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ und das Silan der Formel II $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/081486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L 83/14</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/548</i> (2006.01)i 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 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.
X Y	US 2002002220 A1 (REEDY JAMES D [US] ET AL) 03 January 2002 (2002-01-03) example 8	1,4,5 2,3,6-8
X Y	US 6433206 B1 (GEDON STEVEN C [US] ET AL) 13 August 2002 (2002-08-13) table 1	1,4,5 2,3,6-8
Y	US 2014350173 A1 (MATSUO SHIGEAKI [JP]) 27 November 2014 (2014-11-27) paragraph [0052]	3,7,8
Y	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2012, No. 55, AN 2012-K33113, abstract No. 0, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002787572 & JP 2012149189 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD) 09 August 2012 (2012-08-09) cited in the application abstract paragraph [0022]	2,3,6-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 19 December 2018		Date of mailing of the international search report 09 January 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Dalet, Pierre Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/081486

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2002002220	A1	03 January 2002	AT	279420	T	15 October 2004
				CN	1394208	A	29 January 2003
				DE	60106381	T2	24 February 2005
				EP	1244676	A1	02 October 2002
				JP	2003519237	A	17 June 2003
				TW	526203	B	01 April 2003
				US	2002002220	A1	03 January 2002
				WO	0149695	A1	12 July 2001
US	6433206	B1	13 August 2002	BR	0214066	A	13 October 2004
				CN	1612883	A	04 May 2005
				DE	60219193	T2	23 August 2007
				EP	1448570	A1	25 August 2004
				JP	4632663	B2	23 February 2011
				JP	2005510520	A	21 April 2005
				KR	20050035179	A	15 April 2005
				US	6433206	B1	13 August 2002
WO	03040153	A1	15 May 2003				
US	2014350173	A1	27 November 2014	BR	112014015784	A2	13 June 2017
				CN	104024309	A	03 September 2014
				EP	2799467	A1	05 November 2014
				JP	5977517	B2	24 August 2016
				JP	2013133400	A	08 July 2013
				RU	2014126083	A	27 January 2016
				US	2014350173	A1	27 November 2014
WO	2013099825	A1	04 July 2013				
JP	2012149189	A	09 August 2012	NONE			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08L83/14 C08K5/548
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08L

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.
X	US 2002/002220 A1 (REEDY JAMES D [US] ET AL) 3. Januar 2002 (2002-01-03)	1,4,5
Y	Beispiel 8	2,3,6-8

X	US 6 433 206 B1 (GEDON STEVEN C [US] ET AL) 13. August 2002 (2002-08-13)	1,4,5
Y	Tabelle 1	2,3,6-8

Y	US 2014/350173 A1 (MATSUO SHIGEAKI [JP]) 27. November 2014 (2014-11-27) Absatz [0052]	3,7,8

	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Dezember 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/01/2019

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

Dalet, Pierre

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DATABASE WPI Week 201255 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-K33113 XP002787572, -& JP 2012 149189 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD) 9. August 2012 (2012-08-09) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Absatz [0022]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	2,3,6-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/081486

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002002220 A1	03-01-2002	AT 279420 T	15-10-2004
		CN 1394208 A	29-01-2003
		DE 60106381 T2	24-02-2005
		EP 1244676 A1	02-10-2002
		JP 2003519237 A	17-06-2003
		TW 526203 B	01-04-2003
		US 2002002220 A1	03-01-2002
		WO 0149695 A1	12-07-2001
US 6433206 B1	13-08-2002	BR 0214066 A	13-10-2004
		CN 1612883 A	04-05-2005
		DE 60219193 T2	23-08-2007
		EP 1448570 A1	25-08-2004
		JP 4632663 B2	23-02-2011
		JP 2005510520 A	21-04-2005
		KR 20050035179 A	15-04-2005
		US 6433206 B1	13-08-2002
		WO 03040153 A1	15-05-2003
US 2014350173 A1	27-11-2014	BR 112014015784 A2	13-06-2017
		CN 104024309 A	03-09-2014
		EP 2799467 A1	05-11-2014
		JP 5977517 B2	24-08-2016
		JP 2013133400 A	08-07-2013
		RU 2014126083 A	27-01-2016
		US 2014350173 A1	27-11-2014
WO 2013099825 A1	04-07-2013		
JP 2012149189 A	09-08-2012	KEINE	