

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 590 457 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93115086.6**

51 Int. Cl.⁵: **C07D 277/78, C08K 5/47,
C08L 21/00**

22 Anmeldetag: **20.09.93**

30 Priorität: **02.10.92 DE 4233197**

71 Anmelder: **BAYER AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.04.94 Patentblatt 94/14

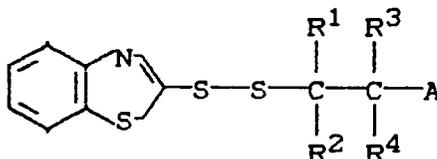
D-51368 Leverkusen(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

72 Erfinder: **Scholl, Thomas, Dr.**
Alte Wipperfürtherstrasse 24a
D-51469 Bergisch Gladbach(DE)
Erfinder: **Weidenhaupt, Hermann-Josef, Dr.**
Pfarrer-Forst-Strasse 3
D-52388 Nörvenich(DE)
Erfinder: **Kelbsch, Stefan, Dr.**
Schlehdornweg 22
D-51519 Odenthal-Erberich(DE)
Erfinder: **Engels, Hans-Wilhelm, Dr.**
Dickeicherfeld 12
D-50170 Kerpen(DE)

54 **Benzothiazole-Derivate, zur Einführung von polaren Substituenten geeigneter Vulkanisationsbeschleuniger.**

57 Die neuen Vulkanisationsbeschleuniger der Formel



eignen sich insbesondere zur Herstellung von mit seitenständigen polaren Gruppen modifizierten Kautschukvulkanisaten.

EP 0 590 457 A1

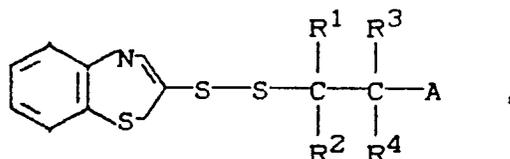
Die vorliegende Erfindung betrifft neue, zur Einführung von polaren Substituenten geeignete Vulkanisationsbeschleuniger sowie die Verwendung der neuen Vulkanisationsbeschleuniger zur Herstellung von mit seitenständigen polaren Gruppen modifizierten Kautschukvulkanisaten.

Die Herstellung von mit seitenständigen polaren Gruppen (z.B. OH-Gruppen) modifizierten Kautschukvulkanisaten ist beispielsweise aus der DE-OS 2 653 144 und der Europäischen Patentanmeldung 464 478 bekannt. Die gemäß den beiden genannten Patentveröffentlichungen durch Mercaptane, wie 2-Mercaptoethanol und Thioglykolsäure, modifizierten Kautschukvulkanisate weisen, insbesondere wenn sie mit Kieselsäure gefüllt sind, bessere mechanische Eigenschaften auf als die unmodifizierten mit Kieselsäure gefüllten Vulkanisate. Nachteilig bei den aus den vorgenannten Veröffentlichungen bekannten Verfahren zur Herstellung von modifizierten Kautschukvulkanisaten ist, daß die Herstellung der modifizierten Kautschuke und deren Vulkanisation in zwei getrennten Verfahrensschritten durchgeführt werden müssen, was zu Lasten der Wirtschaftlichkeit der Verfahren geht.

Weiterhin sind aus der DE-OS 2 255 577 Organosilane einer speziellen Struktur bekannt, die als Additive für silikatische Füllstoffe enthaltende Kautschukmischungen dienen und die die Eigenschaften der Vulkanisate in überraschender und maßgebender Weise günstig beeinflussen sollen. Die in der DE-OS 2 255 577 beschriebenen Additive besitzen keinerlei beschleunigende Wirkungen für die Vulkanisation, sondern erfordern zur Erzielung einer praxistauglichen Kinetik und Vernetzungsdichte zusätzliche Mengen eines Vulkanisationsbeschleunigers.

Schließlich wird in Rubber Chem. Technol. 46 (5), Seite 1299-1315 die Herstellung und das kinetische Verhalten von asymmetrischen Disulfiden in Kautschukvulkanisaten beschrieben. Die dort genannten Verbindungen, wie Cyclohexyl-dithiobenzthiazol, besitzen einen unpolaren und damit nicht zur Wechselwirkung mit Füllstoffen befähigten Cyclohexyl-Rest, und sind wie eigene Versuche belegen, wegen zu geringer Reaktivität und erheblichen Geruchsbelästigungen bei der Vulkanisation für selbige ungeeignet.

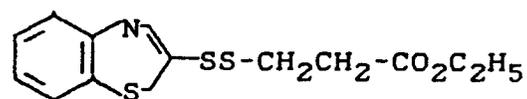
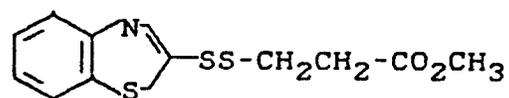
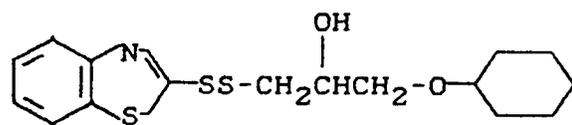
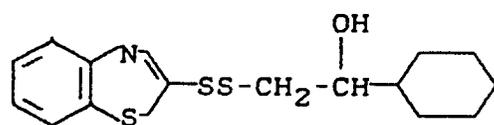
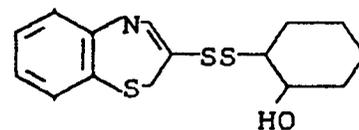
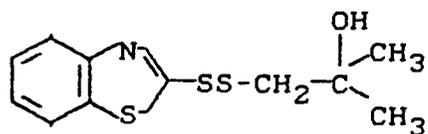
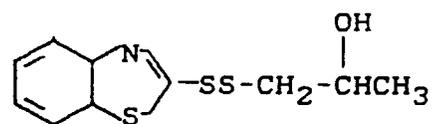
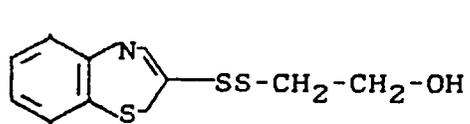
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind also neue Vulkanisationsbeschleuniger der Formel



worin A für OH, OCOR⁵, OR⁵, COOR⁵, NR⁵R⁷ oder CN steht, wobei R⁵, R⁶, R⁷ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₆-C₁₀-Aryl stehen, und R¹ bis R⁴ gleich oder verschieden sind und H, C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, CH₂OR⁵, CH₂COOR⁵ sowie CH₂OH bedeuten oder worin die Reste R¹, R², R³ und R⁴ zu einem oder mehreren carbocyclischen Ringen mit 3 bis 7 C-Atomen verbunden sind.

Als C₁-C₁₂-Alkylreste in der obigen Formel kommen bevorzugt in Frage der Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Cyclohexyl-, Octyl- sowie Dodecylrest und als C₆-C₁₀-Arylreste der Phenyl- und Naphthylrest. Gegebenenfalls können die Alkyl- und Arylreste noch durch eine Hydroxy- oder Carboxyalkyl-Gruppe, wie Methoxy, Ethoxy, ein- oder mehrfach substituiert sein.

Als bevorzugte neue Vulkanisationsbeschleuniger sind solche der nachstehenden Formeln zu nennen:



35

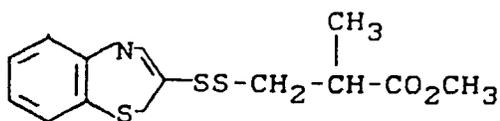
40

45

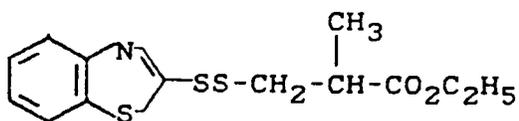
50

55

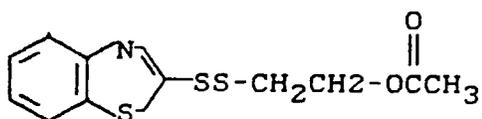
5



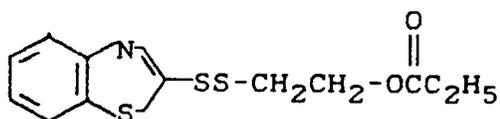
10



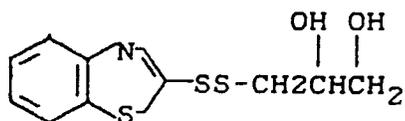
15



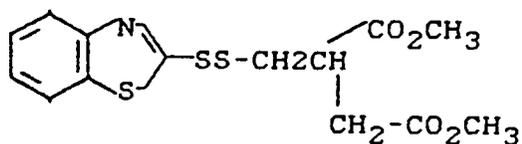
20



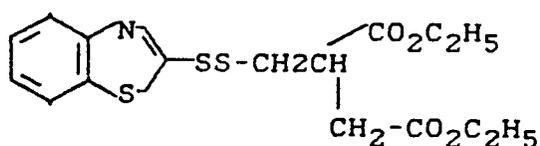
25



30



35

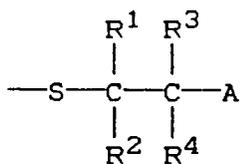


40

Die neuen Vulkanisationsbeschleuniger werden in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 4 Gew.-%, bezogen auf den Kautschuk der Kautschukmischung vor der Vulkanisation, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Vulkanisationsbeschleuniger sind, wie bereits erwähnt, in der Lage während der Vulkanisation die Seitenkette

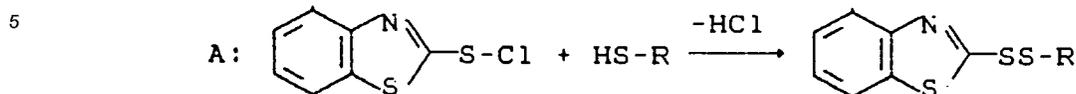
50



auf das Kautschukpolymerisat zu übertragen und so eine Modifizierung der Polymerkette mit polaren Substituenten herbeizuführen.

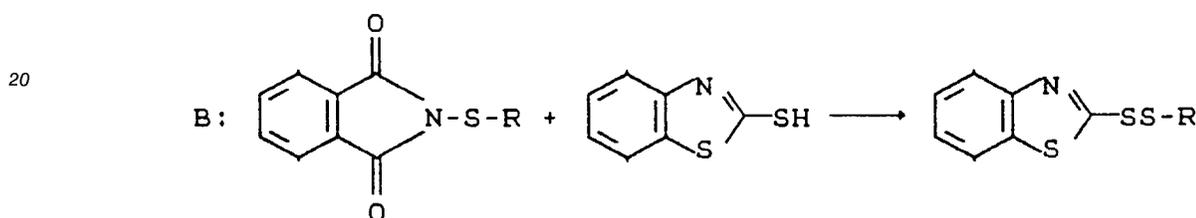
Die Herstellung der neuen Vulkanisationsbeschleuniger kann prinzipiell auf drei Wegen durchgeführt werden:

1. Umsetzung von Mercaptobenzthiazol-sulfenchloriden mit entsprechend substituierten Mercaptanen gemäß Reaktionsschema A:



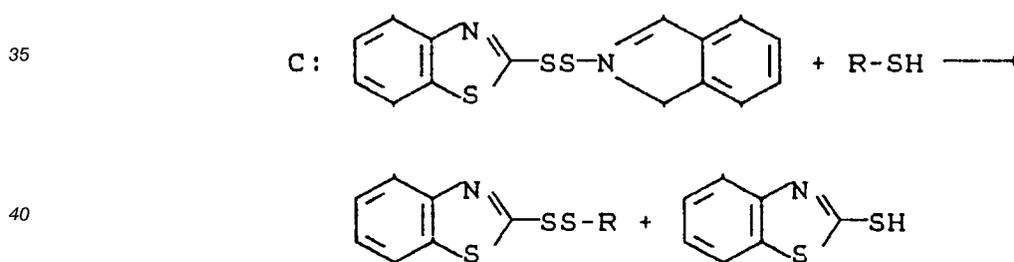
10 Die Reaktion wird bevorzugt durchgeführt im Temperaturbereich von -20 bis +50 °C ggf. in Gegenwart von Basen zum Abfangen des freiwerdenden Chlorwasserstoffs. Derartige Reaktionen sind z.B. beschrieben in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag Stuttgart, Band E 11, Seite 140-142 (1985).

15 2. Aus Thioimiden, durch Umsetzung mit entsprechend substituierten Mercaptanen gemäß Reaktionsschema B:



Die Reaktionen werden bevorzugt bei Temperaturen von 60 bis 120 °C und in aromatischen Lösungsmitteln durchgeführt. Derartige Umsetzungen sind z.B. beschrieben in Tetrahedron Letters 41 (1970), 3551-3554.

30 3. Durch Umsetzung von 2,2'-Dithiobenzthiazol mit Mercaptanen, vorzugsweise in Gegenwart katalytisch wirksamer Basen und in aprotischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 50 bis 130 °C gemäß Reaktionsschema C:



45 Derartige Umsetzungen sind z.B. beschrieben in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag Stuttgart, Band E11, Seite 146 (1985).

Die neuen erfindungsgemäßen Vulkanisationsbeschleuniger eignen sich für die Vulkanisation sowohl von Naturkautschuk als auch von Synthetikautschuken. Als Synthetikautschuke seien beispielsweise solche genannt wie sie bei W. Hoffmann, Kautschuk-Technologie, Gentner-Verlag, Stuttgart 1980, beschrieben sind. Sie umfassen u.a. Polybutadien (BR), Butadien/Acrylsäure-C₁₋₄-alkylester-Copolymerisate (ABR), Polychloropren (CR), Polyisopren (IR), Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% (SBR), Isobutylen/Isopren-Copolymerisate (IIR), Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% (NBR), teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuke (HBNR), Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate (EPDM) sowie Mischungen dieser Kautschuke.

55 Die neuen Vulkanisationsbeschleuniger können bei der Vulkanisation mit weiteren Kautschukhilfsprodukten eingesetzt werden, wie zusätzliche Beschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide und Aktivatorer, wie Trieth-

anolamin, Polyethylenglykol und Hexantriol, die dem Fachmann der Gummiindustrie bekannt sind, Die Kautschukhilfsprodukte werden in den üblichen Mengen bei der Vulkanisation den Kautschuken zugesetzt.

Wie bereits erwähnt, eignen sich die neuen Vulkanisationsbeschleuniger insbesondere für die Herstellung von Kautschukvulkanisaten, die mit silikatischen Füllstoffen gefüllt sind Als silikatische Füllstoffe kommen beispielsweise in Frage: hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 400 m²/g (BET-Oberfläche) und Primärteilchengrößen von 100 bis 400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden wie Aluminium-, Magnesium-, Calcium-, Barium-, Zink-, Zirkonium-, Titan-Oxide vorliegen. Geeignet sind weiterhin synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikat, wie Magnesium- oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g und Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm. Außerdem eignen sich als Füllstoffe natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäuren, sowie Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln.

Neben den erwähnten silikatischen Füllstoffen können auch die bekannten Russe verwendet werden. Solche Russe werden beispielsweise nach dem Flammruß, Furnace- oder Gasruß-Verfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m²/g, wie SAF, ISAF, IISAF, HAF, FEF oder GPF-Russe.

Besonders günstig lassen sich die neuen Vulkanisationsbeschleuniger verwenden, wenn neben den silikatischen Füllstoffen, wie Kieselsäuren, Ruß bei der Vulkanisation von Kautschuken verwendet wird. Bei einer solchen Vulkanisation kann das Verhältnis von Kieselsäure zu Ruß in beliebigen Grenzen variiert werden. Aus reifentechnischer Sicht werden beispielsweise Kieselsäure/Ruß-Verhältnisse von 1:10 bis 1:2 (in Gewichtsteilen) verwendet.

Die erfindungsgemäßen Vulkanisationsbeschleuniger lassen sich auf den in der Kautschukindustrie üblichen Maschinen, wie Mischwalzen, Knetern und Kalandern, verarbeiten.

Die mit den erfindungsgemäßen Vulkanisationsbeschleuniger hergestellten Vulkanisate eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Kfz-Reifen, Dichtungen, Treibriemen und Federbälgen.

Beispiele

A: Herstellung der erfindungsgemäßen Vulkanisationsbeschleuniger

30

Beispiel 1

2-Hydroxyethyl-dithio-benzthiazol

In eine Suspension von 83 g (0,25 mol) 2,2'-Dithiobisbenzthiazol in 600 ml Chlorbenzol leitete man bei 0 bis 5° C 17,5 g (0,25 mol) Chlorgas ein. Dann tropfte man diese Lösung zu 39 g (0,5 mol) Mercaptoethanol und ließ 7 Stunden bei Raumtemperatur nachrühren. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit 500 ml Methylenchlorid versetzt und mit 500 ml 5%iger NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde eingedampft. Es resultieren 102 g eines gelbbraunen Öls, das nach kurzer Zeit kristallisierte. Fp.: 65 bis 68° C.

40

¹H-NMR (CDCl₃): 3,1 ppm: 2 Alkyl-Protonen (Triplet), 3,9 ppm: 2 Alkyl-Protonen (Triplet), 4,4 ppm: 1 Hydroxyl-Proton (Singulett), 7,3 bis 7,9 ppm: 4 aromatische Protonen (Multiplet).

45

| Elementaranalyse: | | | | |
|-------------------|------|-----|-----|--------|
| | C | H | N | S |
| ber. | 44,4 | 3,7 | 5,8 | 39,5 % |
| gef. | 44,4 | 3,7 | 5,6 | 39,1 % |

50

Beispiel 2

2-Hydroxypropyl-dithio-benzthiazol

55

In einer Suspension von 83 g (0,25 mol) 2,2'-Dithiobisbenzthiazol in 600 ml Chlorbenzol leitete man bei 0 bis 5° C 17,5 g (0,25 mol) Chlorgas ein. Dann tropfte man diese Lösung zu 46 g (0,5 mol) 1-Mercapto-2-propanol und ließ 7 Stunden bei Raumtemperatur nachrühren. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert

EP 0 590 457 A1

und mit 500 ml Methylenchlorid und 500 ml 5%iger NaHCO₃-Lösung versetzt. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser wurde die organische Phase eingedampft. Es resultieren 94 g eines gelbbraunen Öls.

¹H-NMR (CDCl₃): 1,3 ppm: 3 Methyl-Protonen (Dublett), 2,75 bis 3,2 ppm: 2 Methylen-Protonen (Multipllett), 4,0 bis 4,1 ppm: 1 Methin-Proton (Multipllett), 4,5 ppm: 1 Hydroxyl-Proton (Singulett), 7,2 bis 8,0 ppm: 4 aromatische Protonen (Multipllett).

Beispiel 3

2-Hydroxy-2'-methyl-propyl-dithio-benzthiazol

Man verfuhr wie in den Beispielen 1 und 2 und verwendete man als Mercapto-Verbindung 53 g (0,5 mol) 2-Hydroxy-2'-methyl-propan, so erhielt man 104 g eines viskosen gelbbraunen Öls.

¹H-NMR (CDCl₃): 1,4 ppm: 6 Methyl-Protonen (Singulett), 3,2 ppm: 2 Methylen-Protonen (Singulett), 3,75 ppm: 1 Hydroxyl-Proton (Singulett), 7,3 bis 8,0 ppm: 4 aromatische Protonen (Multipllett).

Beispiel 4

2-Hydroxy-3-phenoxy-propyl-dithio-benzthiazol

Verfuhr man wie in den Beispielen 1 bis 3 und verwendete man als Mercapto-Verbindung 92 g (0,5 mol) 2-Hydroxy-3-phenoxy-propylmercaptan so erhielt man 147 g eines viskosen braunen Öls.

¹H-NMR (CDCl₃): 3.0.3.4 ppm: 2-Alkyl-Protonen (Multipllett), 4,0 bis 4,1 ppm: 2-Alkyl-Protonen, 4,2 bis 4,4 ppm: 1 Alkyl-Proton (Multipllett), 4,6 bis 4,9 ppm: 1 Hydroxyl-Proton (br. Singulett), 6,8 bis 7,9 ppm: 9 aromatische Protonen (Multipllett).

Beispiel 5

2,3-Dihydroxy-propyl-dithio-benzthiazol

Verfuhr man wie in den Beispielen 1 bis 4 und verwendete man als Mercapto-Verbindung 54 g (0,5 mol) Thioglycerin so erhielt man 59 g eines gelben Feststoffes mit dem Fp. 115 bis 120 °C.

¹H-NMR (d₆-DMSO): 3,0 bis 3,8 ppm: 5 Alkyl-Protonen (Multipllett), 4,7 und 5,1 ppm: 2 Hydroxyl-Protonen (br. Singulett), 7,3 bis 8,1 ppm: 4 aromatische Protonen (Multipllett).

Beispiel 6

β-Propionsäure-dithio-benzthiazol-methylester

In einer Suspension von 166 g (0,5 mol) 2,2'-Dithiobisbenzthiazol in 1200 ml trockenem Chlorbenzol leitete man bei 0 bis 5 °C 39 g (0,55 mol) Chlorgas ein. Nach einer Stunde wurde das überschüssige Chlor durch kurzes Anlegen von Wasserstrahlvakuum entfernt. Anschließend tropfte man bei -5 bis -10 °C 132 g (1,1 mol) Mercaptopropion-säuremethylester hinzu und rührte unter Durchleiten von Stickstoff 8 Stunden bei Raumtemperatur nach. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit 1 l 5%iger NaHCO₃-Lösung und 1 l Methylenchlorid versetzt. Die organische Phase wurde noch zweimal mit Wasser gewaschen und dann im Vakuum eingedampft. Man erhielt 241 g hellgelben Pulvers mit dem Fp. 68 bis 70 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): 2,8 bis 2,9 ppm: 2 Methylen-Protonen (Tripllett), 3,1 bis 3,3 ppm: 2 Methylen-Protonen (Tripllett), 3,7 ppm: 3 Methyl-Protonen, 7,3 bis 8,0 ppm: 4 aromatische Protonen.

| Elementaranalyse: | | | | |
|-------------------|------|-----|-----|--------|
| | C | H | N | S |
| ber.: | 46,3 | 3,9 | 4,9 | 33,7 % |
| gef.: | 46,3 | 3,9 | 4,9 | 34,0 % |

Beispiel 7

2-Acetoxy-ethyl-dithio-benzthiazol

- 5 60,8 g (0,25 mol) 2-Hydroxyethyl-dithio-benzthiazol (s. Beispiel 1) wurden in 500 ml Methylenchlorid mit 25,5 g (0,25 mol) Acetanhydrid versetzt. Dann tropfte man 25,3 g (0,25 mol) Triethylamin hinzu und rührte 6 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wurde die organische Phase zweimal mit je 400 ml Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt. Man erhielt 59 g eines gelbbraunen Öls.
- 10 ¹H-NMR (CDCl₃): 2,1 ppm: 3 Methyl-Protonen (Singulett), 3,2 ppm: 2 Methylen-Protonen (Triplett), 4,4 ppm: 2 Methylen-Protonen (Triplett), 7,3 bis 8,0 ppm: 4 aromatische Protonen (Multipllett).

B: Prüfung auf Eignung als Vulkanisationsbeschleuniger

15 Beispiel 8

| | | |
|--------------------|--|---------------|
| Kautschukmischung: | | |
| 20 | Naturkautschuk TSR 5 (Malaysian Rubber) | 100 Gew.-Tle. |
| | Ruß N 115 (Degussa) | 48 Gew.-Tle. |
| | Stearinsäure | 2 Gew.-Tle. |
| | Zinkoxid | 3,5 Gew.-Tle. |
| | Ozonschutzwachs Antilux 110 (Bayer) | 1 Gew.-Tl. |
| 25 | oligomeres Trimethyldihydrochinolin (Vulkanox HS, Bayer) | 1 Gew.-Tl. |
| | N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (Vulkanox 4010 NA, Bayer) | 1,5 Gew.-Tle. |
| | Schwefel | s. Tabelle |
| | Beschleuniger | s. Tabelle |

30 In einem Knetter wurden bei 140 °C Innentemperatur und einer Drehzahl von 50 Upm Kautschuk-Mischungen der nachfolgenden Zusammensetzung hergestellt. Die Mischzeit betrug 5 Minuten. Die Zugabe von Schwefel und Beschleuniger erfolgte zum Schluß bei 50 °C auf der Walze Die Vernetzung und Vernetzungskinetik erfolgte anschließend bei 150 °C und wurde mit einem Vulkameter gem. DIN 53 529

35 innerhalb von 45 Minuten registriert. Gemessen wurde die Zeit bis zur einsetzenden Vulkanisation (t-s in Minuten), die Zeit bis zum Erreichen von 90 % der maximalen Vernetzung (t-90) und das maximale Drehmoment (F max in N) zum Zeitpunkt der höchsten Vernetzungsdichte.

Neben den erfindungsgemäßen Beschleunigern wurden folgende Vergleichsverbindungen mit geprüft:

Vergleich 1: 2,2'-Dithio-bisbenzthiazol (Vulkacit DM, Bayer)

40 Vergleich 2: Bis-triethoxysilylpropyl-tetrasulfid (DE 2.255.577)

Tabelle 1:

| Beschleuniger | Schwefel | t-s | t-90 | Fmax |
|------------------|----------|-------------------------|------|------|
| 1.4 phr Bsp.1 | 1,8 phr | 3,6 | 12,9 | 42,3 |
| 1.4 phr Bsp.2 | 1,8 phr | 4,5 | 13,4 | 42,1 |
| 1.4 phr Bsp.5 | 1,8 phr | | | |
| 1.4 phr Bsp.6 | 1,8 phr | 6,23 | 13,4 | 38,5 |
| 1.4 phr Bsp.7 | 1,8 phr | | | |
| 50 1.4 phr Vgl.1 | 1,8 phr | 2,5 | 9,2 | 39,7 |
| 1.4 phr Vgl.2 | 1,8 phr | ..Keine Vulkanisation.. | | |

55 Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen im Gegensatz zu der Vergleichsverbindung 2 eine beschleunigende Wirkung besitzen, so daß auf zusätzliche Beschleuniger verzichtet werden kann. Gegenüber dem bekannten Beschleuniger 2,2'-Dithio-benzthiazol (Vgl.-Beispiel 1) besitzen sie den Vorteil einer deutlich höheren Verarbeitungssicherheit (gemessen als Scorch-zeit t-s).

C: Vulkanisate mit verbesserter Ermüdungsbeständigkeit und verbessertem dynamischem Dämpfungsverhalten

Beispiel 9

5

Gemäß dem Verfahren und der Zusammensetzung aus Beispiel 8 wurde eine Reifenlaufflächen-Mischung hergestellt und bei 150 °C/20 Minuten vulkanisiert. Die verwendeten Vernetzungssysteme wurde so eingestellt, daß die Vulkanisate die gleiche Vernetzungsdichte (gemessen als Modul bei 100 % bzw. 300 % Dehnung) aufweisen:

10

- A: 1,8 phr Schwefel, 1,4 phr Beispiel 1
- B: 1,8 phr Schwefel, 1,4 phr Beispiel 2
- C: 1,8 phr Schwefel, 1,4 phr Beispiel 6
- Vergleich: 1,2 phr Schwefel, 1,4 phr Morpholinomercaptobenzthiazolsulfenamid (Vulkacit MOZ, Bayer)

15

Die Ermüdungsbeständigkeit wurde durch Monanto-Fatigue-to-Failure bei 70 °C bestimmt. Gemessen wurde die Anzahl Dehnungen bis zum Bruch der Prüfkörper.

Tabelle 2:

20

| | A | B | D | Vergleich |
|---|-------|------|------|-----------|
| Festigkeit (MPa) | 29 | 29 | 26 | 30 |
| Bruchdehnung (%) | 510 | 520 | 505 | 515 |
| Modul 100 (MPa) | 2,3 | 2,2 | 2,0 | 2,2 |
| 25 Modul 300 (MPa) | 13,0 | 11,9 | 11,0 | 12,0 |
| Ermüdungsbeständigkeit (in 100* Zyklen) | 475 | 770 | 980 | 265 |
| tan delta (0 °C) | 0,209 | -- | -- | 0,195 |
| tan delta (100 °C) | 0,086 | -- | -- | 0,108 |

30

Es wird deutlich, daß die dynamische Ermüdungsbeständigkeit der Kautschuk-Vulkanisate mit den neuen Beschleunigern erheblich verbessert wird. Ferner zeigt das erfindungsgemäße Vulkanisat A gegenüber dem Vergleich eine höhere dynamische Dämpfung bei 0 °C (gemessen als tan delta nach DIN 53513), die nach dem bekannten Wissenstand mit einer höheren Naßrutschfestigkeit einhergeht. Außerdem wird eine geringere dynamische Dämpfung bei 100 °C erzielt, die bekanntermaßen einen geringeren Rollwiderstand bei Kfz-Reifen bewirkt.

35

D: Füllstoff-Aktivierung von Kieselsäure-gefüllten SBR-Vulkanisaten

Beispiel 10

40

In einem Knetter wurde bei 140 °C Innentemperatur und einer Drehzahl von 50 Upm Kautschukmischungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt. Die Mischzeit betrug 5 Minuten. Die Zugabe von Schwefel und Beschleuniger erfolgte zum Schluß bei 50 °C. Anschließend wurden Prüfplatten der Stärke 1 mm durch 30-minütige Vulkanisation bei 160 °C hergestellt.

45

50

55

| | |
|-----------------------------------|---------------|
| Mischung: | |
| SBR-Kautschuk Buna EM 1500 (HÜLS) | 70 Gew.-Tle. |
| SBR-Kautschuk Buna EM 1778 (HÜLS) | 41 Gew.-Tle. |
| Kieselsäure Vulkasil S (BAYER) | 50 Gew.-Tle. |
| Zinkoxid | 3 Gew.-Tle. |
| Stearinsäure | 2 Gew.-Tle. |
| Diethylenglykol | 1,5 Gew.-Tle. |
| Vulkanox OCD (BAYER) | 1 Gew.-Tl. |
| Cumaronharz | 5 Gew.-Tle. |
| Schwefel | 2 Gew.-Tle. |
| Beschleuniger | 1,5 Gew.-Tle. |

Tabelle 3:

| | Modul 300 (MPa) | Festigkeit (MPa) | Bruchdeh- nung (%) |
|--|--------------------|---------------------|-----------------------|
| A: Verbindung Bsp.1 | 3,8 | 17,5 | 1015 |
| B: Verbindung Bsp.2 | 3,0 | 14,5 | 1080 |
| Vergleich 1: Morpholino-mercapto- benzthiazol-sulfenamid | 1,9 | 10,5 | 1270 |

| (Fortsetzung) | Modul 300 (MPa) | Festigkeit (MPa) | Bruchdeh- nung (%) |
|---------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
|---------------|--------------------|---------------------|-----------------------|

Vergleich 2:

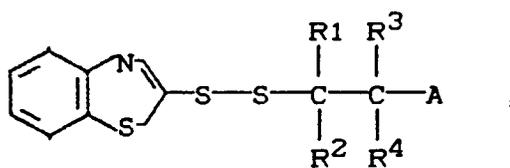
2-Benzthiazolyl-dithio-cyclohexan

(Rubber Chem. Technol. 46 (5), 1299 bis 1315. Keine Vulkanisation. Starke Geruchsbelästigung.

Die Ergebnisse belegen, daß mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eine höhere Vernetzungsdichte erzielt wird als mit dem Sulfenamid-Beschleuniger gemäß Vergleich 1. Dies wird auf eine verbesserte Wechselwirkung der mit Hilfe des Beschleunigers in die Kautschukette eingeführten, polaren Gruppe mit dem Kieselsäure-Füllstoff zurückgeführt. Die nicht polar-substituierten Vergleichsverbindungen (Vergleich 2 und 3) eignen sich für die Vulkanisation dieser Mischung überhaupt nicht. Es ließen sich keine Prüfkörper herstellen. Zudem trat eine starke Geruchsbelästigung durch freigesetzte Mercaptane auf.

Patentansprüche

1. Neue, zur Einführung von polaren Substituenten geeignete Vulkanisationsbeschleuniger der Formel



10 worin A für OH, OCOR⁵, OR⁵, COOR⁵, NR⁶R⁷ oder CN steht, wobei R⁵, R⁶, R⁷ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₆-C₁₀-Aryl stehen, und R¹ bis R⁴ gleich oder verschieden sind und H, C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, CH₂OR⁵, CH₂COOR⁵ sowie CH₂OH bedeuten oder

15 worin die Reste R¹, R², R³ und R⁴ zu einem oder mehreren carbocyclischen Ringen mit 3 bis 7 C-Atomen verbunden sind.

2. Verwendung der neuen Vulkanisationsbeschleuniger nach Anspruch 1 zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten.

20

25

30

35

40

45

50

55



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|--|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5) |
| X | FR-A-2 430 943 (TOYO JOZO KABUSHIKI KAISHA) *Seite 13, Beispiel 1; Seite 18, Beispiel 18; Seite 19-22* * Ansprüche * | 1 | C07D277/78 C08K5/47 C08L21/00 |
| X | --- JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY. Bd. 47, Nr. 5, 26. Februar 1982, EASTON US Seiten 765 - 767 MARIO D. BACHI ET AL 'Regiospecific thermolysis of two diastereomeric beta-lactam sulfoxides' *Seite 765, Verbindung 11, Seite 766* ----- | 1 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) |
| | | | C07D C08K |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 16. Dezember 1993 | Prüfer Henry, J |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | |