



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 251 764 A1

4(51) C 08 K 13/02
C 08 K 9/12
C 08 J 3/24

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 K / 292 426 8

(22) 14.07.86

(44) 25.11.87

(71) VEB Gummiwerke Thüringen, Eisenacher Landstraße 70, Waltershausen, 5812, DD

(72) Gießmann, Konrad, Dipl.-Ing.; Sourisseau, Rolf, Dr. rer. nat.; Merkmann, Gerhard, Dipl.-Chem.; Knoll, Herbert, Dr. rer. nat.; Borgmann, Siegfried, Dipl.-Chem.; Knop, Peter, Dr. rer. nat.; Höse, Werner, Dr. rer. nat.; Käsebier, Klaus, Dipl.-Chem.; Roscher, Wolfgang, Dr. rer. nat.; Biering, Holger, Dr. rer. nat.; Bergk, Karl-Heinz, Dr. sc. nat.; Schwieger, Wilhelm, Dr. rer. nat.; Porsch, Martin, Dr. rer. nat.; Harms, Uwe, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukmischungen

(57) Die Erfindung hat ein Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukmischungen zum Inhalt. Sie umfaßt die thermische Vulkanisation von Kautschukmischungen auf der Basis von Natur- und/oder Synthesekautschuk unter Zusatz von natürlichen und/oder synthetischen Harzen. Dabei wird eine Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften, des Vulkanisationsverhaltens der Kautschukmischungen sowie des physikalisch-mechanischen Eigenschaftsbildes der Vulkanisate erzielt. Der Einsatz von Schichtsilikat/Amin-Addukten bewirkt in einer hellfarbenen harzhaltigen Kautschukmischung einen bedeutenden vulkanisationsaktivierenden Einfluß. Auch in einer rußgefüllten harzartigen Kautschukmischung auf SBR-Elastomerbasis wird das Vulkanisationsverhalten sowie das physikalisch-mechanische Eigenschaftsbild in Gegenwart eines Schichtsilikat/Amin-Adduktes verbessert.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur thermischen Vulkanisation von Kautschukmischungen im Temperaturbereich von 130°C bis 250°C auf der Basis natürlicher und/oder synthetischer Elastomere, natürlicher und/oder synthetischer Harze, verschiedenartiger Füllstoffe, Weichmacher, Schwefel, Beschleuniger und anderer üblicher Mischungsbestandteile mit einer Verbesserung des Vulkanisationsverhaltens der Kautschukmischung sowie der Eigenschaftswerte der Vulkanisate, **dadurch gekennzeichnet**, daß in die Kautschukmischung ein oder mehrere Schichtsilikat/Amin-Addukte mit einem Masseanteil von 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Kautschukmischung, und von 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf den Anteil an Harz, eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1., **gekennzeichnet dadurch**, daß der Anteil der Schichtsilikate 75 bis 95 Gew.-% und der Amine 5 bis 25 Gew.-% in den Schichtsilikat/Amin-Addukten beträgt.
3. Verfahren nach Punkt 1., **dadurch gekennzeichnet**, daß als adsorptionsfähige Schichtsilikat-Trägersubstanz für Amine Natrium-Magadiit verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Vulkanisation von Kautschukmischungen auf der Basis von Natur- und/oder Synthesekautschuk. Es handelt sich dabei um ein Verfahren, bei dem die Vulkanisation unter Zusatz von natürlichen und/oder synthetischen Harzen vorgenommen wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß in Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukmischungen auf der Basis von Natur- und/oder Synthesekautschuk mit Aminen beladene Molekularsiebe („CLMS“) eingesetzt werden, die die Aufgabe haben, als basischer Vulkanisationsbeschleuniger zu wirken und den Erzeugnissen bestimmte Qualitätsmerkmale zu verleihen. In der Literatur sind dazu zahlreiche Varianten beschrieben.

Diese Verfahren beziehen sich jedoch sämtlich auf die Vulkanisation von Kautschukmischungen, die keine Anteile an Harz enthalten. Ferner wurden auch Zeolith/Amin-Addukte als Vulkanisationszusätze zu Kautschukmischungen in Gegenwart von Harzen vorgeschlagen. (DD 224322)

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung eines Verfahrens zur thermischen Vulkanisation von Kautschukmischungen in Gegenwart von Harzen, bei dem eine Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften, des Vulkanisationsverhaltens der Kautschukmischungen sowie des physikalisch-mechanischen Eigenschaftsbildes der Vulkanisate erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur thermischen Vulkanisation von Kautschukmischungen auf der Basis von Natur- und/oder Synthesekautschuk in Gegenwart von Harzen zu entwickeln, das Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften, des Vulkanisationsverhaltens der Kautschukmischung sowie der physikalisch-mechanischen Eigenschaftswerte der Vulkanisation aufweist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Kautschukmischung natürlich und/oder synthetische Harze, verschiedenartige Füllstoffe, Weichmacher, Beschleuniger und andere übliche Mischungsbestandteile, ein oder mehrere Schichtsilikat/Amin-Addukte mit einem Masseanteil von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Kautschukmischung, und 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf den Anteil an Harz, zugesetzt werden. Die Schichtsilikat/Amin-Addukte enthalten 75 bis 95 Gew.-% Schichtsilikat und 5 bis 25 Gew.-% Amin. Als Amine werden die aliphatischen Mono- und Polyamine, die aromatischen Mono-Polyamine sowie die heterocyclischen Amine verwendet.

Schichtsilikate sind bekanntlich Polysilikate der allgemeinen Formel $M_2O \cdot y SiO_2 \cdot z H_2O$ mit Schichtstruktur, wobei M ein Alkaliion oder Proton, y eine Zahl zwischen 4 und 48 und z eine Zahl zwischen 5 und 25 bedeuten. Die Synthese der Schichtsilikate erfolgt durch Kristallisation im ternären System $M_2O \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ sowie anschließender Abtrennung der unlöslichen Phase durch Filtration. Zum Beispiel hat Natrium-Magadiit die Formel $Na_2O \cdot 14 SiO_2 \cdot 9 H_2O$ und kann durch Trocknen bei 180°C entwässert werden.

Es wurde gefunden, daß Kautschukmischungen, in denen durch einen Schichtsilikat/Amin-Addukt-Zusatz eine gegenüber den bisherigen Rezepturen wesentlich erhöhte Menge an Harz, z. B. 5 bis 20 Gew.-%, zugesetzt werden konnte, eine Verbesserung

physikalisch-mechanischer Eigenschaftswerte der Vulkanisate (z.B. Weiterreißwiderstand), des Vulkanisationsverhaltens zeigten, was sich bisher auch mit erhöhtem Zusatz von Beschleunigern und/oder Schwefel als problematisch erwies. Von außerordentlicher Bedeutung ist weiterhin, daß mit einer geringen Dosierung der Schichtsilikat/Amin-Addukte in hellfarbigen Kautschukmischungen unter Verwendung von hochaktiven Füllstoffen, wie z.B. Kieselsäure K 60 S, eine kürzere Vulkanisationszeit mit einer verbesserten Masse/Zeit-Ausbeute sowie eine Verbesserung der Vulkanisationseigenschaften erreicht werden kann.

Es zeigt sich, daß diese Verbesserungen erreicht werden können bei Kautschukmischungen auf der Elastomerbasis von natürlichen und/oder synthetischen Kautschuktypen, wie z.B. NR, SBR, JJR, EPDM, sowie unter Verwendung natürlicher und/oder künstlicher Harze, wie z.B. Kolophonium, Cumaronharz, L2-Harz und hellen hochaktiven Füllstoffen.

Nachfolgend erläutern Ausführungsbeispiele die erfindungsgemäße Verfahrensweise, ohne sie einzuschränken.

Ausführungsbeispiele

Die Kautschukmischungen werden in einem Laborinnenmischer des Typs GK 4 N nach einer einheitlichen Mischvorschrift hergestellt. Das vulkametrisch-rheologische Verhalten der Mischungen wurde durch Aufnahme von Vernetzungsisothermen am Rheometer ermittelt, und die physikalisch-mechanischen Kennwerte der Vulkanisate wurden nach gültigen TGL-Vorschriften ermittelt und bewertet.

Beispiel 1:

Werkstoff-Nr.	1	2	3
NR-Elastomer:		100,00 Teile	
Kieselsäure K 60 S:		40,00 Teile	
Erdölweichmacher:		10,00 Teile	
Stearinsäure:		1,00 Teile	
Zinkoxid:		5,00 Teile	
Schwefel:		2,50 Teile	
N-Cyclohexyl-2-benzo- thiazylsulfenamid:		1,50 Teile	
Kolophonium:	—	5,00 Teile	5,00
Magadiit/Propylendiamin- Addukt	—	—	4,50
(Beladungsgrad: 22 Gew.-%)			

— Prüfergebnisse:

• Vulkanisationsverhalten bei 150°C:

Werkstoff-Nr.	1	2	3
Anvulkanisationszeit t_2 min	2,4	4,4	2,1
Ausvulkanisationszeit t_{90} min (bei 90%iger Vernetzung)	8,3	11,4	6,1
Vulkanisationsgeschwindig- keit RE · min ⁻¹	13,4	5,8	19,1
Vernetzungsdichte N RE	40	41	53
Aktivierungsenergie Ea kJ · mol ⁻¹	64	82	51

• physikalisch-mechanische Eigenschaftswerte bei 150°C:

Werkstoff-Nr.	1	2	3
optimale Vulkanisations- zeit t min	10	15	10
Spannungswert bei 300%iger			
Dehnung MPa	3,7	2,4	5,1
Zugfestigkeit MPa	11,3	10,5	14,4
Vulkanisationshärte Sh-A	51	42	56
Weiterreißwiderstand N · min ⁻¹	6,1	6,9	21,4

Im Ergebnis des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die qualitativen Merkmale der Kautschukmischung und dessen Vulkanisate deutlich verbessert. Die Magadiit/Amin-Addukte bewirken in einer hellfarbigen harzhaltigen Kautschukmischung einen bedeutenden vulkanisationsaktivierenden Einfluß, was sich in einer Verkürzung der An- und Ausvulkanisationszeit, Erhöhung der Vulkanisationsgeschwindigkeit, verbunden mit einem erhöhten Vernetzungsgrad, sowie in einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie zeigt. Ebenso werden wesentliche Kennwerte der Vulkanisate, wie z.B. Spannungswert, Zugfestigkeit, Vulkanisationshärte und Weiterreißwiderstand, erheblich verbessert.

Beispiel 2:

Werkstoff-Nr.	1	2	3
Styrol-Butadien- Copolymerisat:		100,00	
Ruß:		40,00	
Erdölweichmacher:		10,00	
Stearinsäure:		1,00	

Zinkoxid:		5,00	
Schwefel:		2,00	
N-Cyclohexyl-2-benzo- thiazylsulfenamid:		1,50	
Cumaronharz:	—	5,0	5,0
Magadiit/Propylendiamin- Addukt	—	—	4,50
(Beladungsgrad: 22 Gew.-%)			

— Prüfergebnisse

• Vulkanisationsverhalten bei 150°C:

Werkstoff-Nr.	1	2	3
Anvulkanisationszeit t_2 min	3,2	4,1	2,3
Ausvulkanisationszeit t_{90} min (bei 90%iger Vernetzung)	5,6	7,3	4,2
Vulkanisationsgeschwindigkeit $J_{RE} \cdot \text{min}^{-1}$	34,0	18,5	56,5
Vernetzungsdichte N_{RE}	40	31	54
Aktivierungsenergie $E_a \cdot \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	65	75	45

• physikalisch-mechanische Eigenschaftswerte bei 150°C:

Werkstoff-Nr.	1	2	3
optimale Vulkanisations- zeit t_{min}	10	10	5
Spannungswert bei 300%iger Dehnung MPa	3,1	1,9	4,8
Zugfestigkeit MPa	8,2	6,1	10,4
Vulkanisationshärte Sh_A	53	41	57
Weiterreißwiderstand $N \cdot \text{mm}^{-1}$	11,8	7,8	16,4

Auch in einer rußgefüllten harzhaltigen Kautschukmischung auf SBR-Elastomerbasis wird das Vulkanisationsverhalten sowie das physikalisch-mechanische Eigenschaftsbild in Gegenwart eines Magadiit/Amin-Adduktes verbessert.