



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 38 290 T2** 2008.05.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 985 000 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 38 290.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP98/03170**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 928 329.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1998/054249**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.05.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **03.12.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.03.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.05.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 13/08** (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

15171797	27.05.1997	JP
97203983	17.12.1997	EP

(73) Patentinhaber:

**Akzo Nobel N.V., Arnheim/Arnhem, NL; Kayaku
Akzo Corp., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**JELENIC, Jernej, NL-7433 CA Schalkhaar, NL;
DROST, Gerrit Frits, NL-7433 CA Schalkhaar, NL;
VAN MOORSEL, Frans Johannes, NL-7423 XR
Deventer, NL; ISHIWATARI, Akio, Yamaguchi Pref.
756-0834, JP; TAKAI, Akihiko, Yamaguchi Pref.
055-0151, JP**

(54) Bezeichnung: **VERNETZUNGSZUSAMMENSETZUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf vernetzende Zusammensetzungen. Insbesondere bezieht sie sich auf vernetzende Zusammensetzungen, die zum Vernetzen von thermoplastischen Harzen und Elastomeren wie Kautschuken verwendet werden.

[0002] Thermoplastische Harze wie Copolymere von Ethylen und Ethylen-Vinylacetat und Elastomere wie Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk und Butadien-Acrylnitril-Copolymer sind von hohem wirtschaftlichen Wert, weil sie im Allgemeinen zu geringen Kosten erhältlich sind und annehmbare physikalische und andere Eigenschaften aufweisen. Es ist bekannt, einige Eigenschaften wie eine Verbesserung der Wärmebeständigkeit an spezielle Anforderungen durch Vernetzen dieser thermoplastischen Harze und Elastomere anzupassen. Typischerweise wird dies durch In-Kontakt-Bringen des Harzes und/oder Elastomers mit einer geeigneten Menge eines organischen Peroxids und eine Wärmebehandlung der Mischung erreicht. Dieses ziemlich einfache Vernetzungsverfahren wird in ausgedehntem Maße im industriellen Maßstab verwendet.

[0003] Es ergeben sich jedoch zahlreiche Probleme, wenn organische Peroxide als solche für Vernetzungsverfahren von Harzen/Elastomeren verwendet werden. Es zeigte sich, dass ein Hauptproblem in der richtigen Verteilung des Peroxids in dem Harz/Elastomer vor und während des Vernetzungsverfahrens besteht. Insbesondere erfordert die richtige Homogenisierung des Peroxids und des Elastomers, gegebenenfalls zusammen mit anderen Inhaltsstoffen, die Teil der Elastomer-Zubereitung sind, ein gründliches Mischen bei einer Temperatur, die das Mastizieren/Mischen des Elastomers erlaubt. Dieses gründliche Mischen ist im Allgemeinen nicht durchführbar. Vor allem sind wirtschaftliche Erwägungen in Bezug auf das lang andauernde Mischverfahren hinderlich. Zweitens ist eine Reduktion der Mischzeit, z.B. durch Verwendung von mehr Mischenergie oder Erhöhung der Mischtemperatur, aufgrund der thermischen Instabilität des organischen Peroxids im Allgemeinen nicht möglich. Wenn insbesondere ein Mischen des Granulats und des Elastomers in konventionellen Mischgeräten, wie Mischern, Knetern und Extrudern, durchgeführt wird, nimmt die bereits erhöhte Temperatur des Elastomers aufgrund der Mischenergie zu. Eine zu hohe Mischenergie führt zu einer nicht annehmbaren Temperaturerhöhung, was eine vorzeitige Zersetzung des Peroxids zur Folge hat, was sowohl vom Standpunkt der Qualität als auch der Sicherheit aus gesehen unerwünscht ist.

[0004] Zur Reduktion dieses Problems verwendet der Fachmann im Allgemeinen eine pulverförmige Zubereitung eines organischen Peroxids auf einem inaktiven Füllstoffträger (d.h. ein Füllstoff, der während der Verarbeitung eines Elastomers inert ist, wie Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Ton usw.). Alternativ dazu werden bahnenartige oder körnige Masterbatches, d.h. Zubereitungen aus einem oder mehreren Peroxiden und einem oder mehreren Harzen und/oder Kautschuken, verwendet, deren Peroxid-Konzentration größer ist als in dem Vernetzungsverfahren erwünscht ist. Ein solcher Masterbatch wird z.B. ausführlich in JP-07165990-A beschrieben, wobei 10–50 % eines Peroxids in einem H-NBR dispergiert sind.

[0005] Solche Zubereitungen leiden jedoch noch an verschiedenen Nachteilen. Zur weiteren Verbesserung von Masterbatches schlägt JP-06049225-A vor, auch 2,4-Diphenyl-4-methyl-1-penten einzufügen. In der internationalen Patentanmeldung, veröffentlicht als WO 94/29372, wird vorgeschlagen, Zusammensetzungen von Peroxiden, EP(D)M und einer Polyoctenamer-Verbindung herzustellen. Die europäische Patentanmeldung 227 048 offenbart die Verwendung von Elends aus zwei Polymeren, die unterschiedliche Schmelztemperaturen haben, als Träger für Peroxid-Verbindungen, wie Dicumylperoxid.

[0006] Wenn weiterhin ein konventioneller pulverförmiger Masterbatch verwendet wird, wird ein solcher Masterbatch aufgrund des Vorliegens des inaktiven Füllstoffs die Knetbarkeit des Elastomers verringern (Zunahme der Viskosität). Daher wird die verbesserte Dispergierbarkeit während des anfänglichen Mischens mit dem Harz/Kautschuk durch die erhöhten Knetzeiten aufgrund der reduzierten Knetbarkeit typischerweise aufgehoben. Auch wird während des Knetens leicht Staub freigesetzt, der die Arbeitsumgebung beeinträchtigen kann.

[0007] Die alternativen bahnförmigen oder körnigen Masterbatches, wie sie z.B. durch Kneten und Imprägnieren von EPM oder EPDM mit einer Mooney-Viskosität von etwa 20 bis 150 (ML1 + 4 bei 100°C) mit einem Peroxid erhalten werden, leiden typischerweise an einer Zunahme der Härte im Laufe der Zeit. Wenn sie demgemäß während einer längeren Zeitspanne gelagert werden, wird es immer schwieriger, sie in dem zu vernetzenden Elastomer zu dispergieren, und es wird schwierig, ein homogen (gleichförmig) vernetztes Harz/Kautschuk-Produkt zu erhalten.

[0008] Auch wird oft beobachtet, dass organische Peroxide, die bei 25°C fest sind, zur Oberfläche eines solchen Masterbatches wandern, wobei dieses Verfahren als Ausblühen bezeichnet wird. Ein solches Ausblühen,

das zur Bildung von festem reinem Peroxid auf der Oberfläche des Masterbatches führt, kann ein Ansammeln von reinem Peroxid in der Packung ergeben, was vom Standpunkt der Sicherheit sowie der Qualität aus gesehen unerwünscht ist.

[0009] Im Falle von Masterbatches von organischem Peroxid, die bei 25°C flüssig sind, ist es bekannt, dass das Peroxid während der Lagerung zur Oberfläche des Masterbatches wandert, was als Ausbluten bekannt ist. Wie oben für das Ausbluten diskutiert wurde, führt das Ausbluten ebenfalls zur Verunreinigung der Behälter und der Handhabungsgerätschaften mit reinem Peroxid, was vom Standpunkt der Sicherheit aus gesehen unerwünscht ist. Auch ist es unwahrscheinlich, dass das flüssige organische Peroxid in dem gesamten Masterbatch in einem Behälter homogen verteilt wird. Dies ist unerwünscht, da in diesem Fall die Qualitätskontrolle des Vernetzungsverfahrens problematisch wird.

[0010] Nachstehend wird der Ausdruck Ausschwitzen sowohl für das Ausblutungs- als auch das Ausblühphänomen verwendet.

[0011] Zudem ergab sich, dass bahnenartige oder körnige Vernetzungsmittel-Masterbatches gemäß dem Stand der Technik in der Praxis auf Produkte mit einem maximalen Peroxid-Gehalt von etwa 40 Gew.-% beschränkt sind, während höhere Konzentrationen vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen erwünscht sind.

[0012] Zudem leiden konventionelle Peroxid-Zubereitungen typischerweise 1) an der Notwendigkeit, kostspielige Verfahren zur Herstellung solcher Masterbatches zu verwenden, da sie oft einen schlecht verarbeitbaren elastomeren Träger enthalten, 2) an der Verwendung relativ kostspieliger weiterer Additive und/oder 3) an dem Vorliegen eines bestimmten Elastomers/Polymers in dem Masterbatch, was seine Verwendung für Vernetzungsverfahren einschränkt, bei denen dieses Elastomer annehmbar ist.

[0013] Somit besteht ein Bedarf an Peroxid-Zusammensetzungen, die nicht an diesen Nachteilen leiden.

[0014] Wir haben jetzt gefunden, dass überraschenderweise vernetzende organische Peroxid-Zusammensetzungen hergestellt werden können, die leicht in Elastomere eingemischt werden können, in hohem Maße in Elastomer-Zubereitungen akzeptierbar sind, relativ preisgünstige Verbindungen umfassen und leicht bei niedrigeren Temperaturen erzeugt werden. Die Zusammensetzungen sind "weichkörnig", wie nachstehend erklärt wird. Wenn die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung mit Masterbatch-Zusammensetzungen gemäß dem Stand der Technik verglichen werden, so zeigen sie ein vergleichbares Mischverhalten, wenn sie mit einem Elastomer vermischt werden, ein reduziertes Ausschwitzen und – falls dies erwünscht ist – einen hohen Gehalt an organischem Peroxid. Verglichen mit Zubereitungen, die im Wesentlichen aus Peroxid und Füllstoff bestehen, zeigen sie ein außerordentlich gutes Mischverhalten und ein reduziertes Ausschwitzen und bei Zubereitungen fester Peroxide Bröcklichkeit. Es zeigte sich, dass sie zur Verwendung in Vernetzungsverfahren von Harzen und Elastomeren, insbesondere solchen, die die Vernetzung von EPM und/oder EPDM beinhalten, sehr geeignet sind.

[0015] Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung umfassen ein bestimmtes Trägermaterial, welches nachstehend als Erweichungsmittel bezeichnet wird und eine Brookfield-Viskosität von 10 000 Poise oder weniger bei 60°C hat. Vorzugsweise beträgt die Brookfield-Viskosität des Erweichungsmittels wenigstens 5, vorzugsweise wenigstens 500 und besonders bevorzugt mehr als 5000 mPa·s bei 20°C für eine verbesserte Mischbarkeit mit dem zu vernetzenden Kautschuk. In Abhängigkeit von dem einzuschließenden Peroxid und dem Vorliegen weiterer wahlfreier Materialien, sind bevorzugte Erweichungsmittel EP(D)M und andere niedermolekulare Polymere mit dieser Viskosität, die nachstehend als flüssige niedermolekulare Polymere bezeichnet werden, wie EPM, flüssiges EPDM und flüssiges Isobutylen. Am meisten bevorzugte Erweichungsmittel sind frei von Aromaten und besonders bevorzugt aus flüssigen niedermolekularen Polymeren ausgewählt.

[0016] Es sei darauf hingewiesen, dass DE 196 19 509 allgemein die Verwendung von flüssigem EPM in Zubereitungen für Kautschuk-Chemikalien offenbart. In diesen Zubereitungen wird jedoch eine große Menge an trans-Polyoctenamer verwendet. Es gibt verschiedene Nachteile, die mit der Verwendung von trans-Polyoctenameren verbunden sind, insbesondere das Verhältnis von Preis/Leistungsfähigkeit. Überraschenderweise können die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung hergestellt werden, ohne dass diese trans-Polyoctenamer verwendet werden.

[0017] Demgemäß bezieht sich die Erfindung auf ein weiches Granulat, wie es in den Ansprüchen definiert ist, das ein organisches Peroxid und ein Erweichungsmittel mit einer Brookfield-Viskosität von 10 000 Poise

oder weniger bei 60°C umfasst, mit der Maßgabe, dass die Zusammensetzung im Wesentlichen frei von trans-Polyoctenamer ist.

[0018] Das weiche Granulat umfasst 20–80 Gew.-%, vorzugsweise 30–80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30–60 Gew.-% an organischem Peroxid, ein Erweichungsmittel und – falls erwünscht – weitere Additive, ausschließlich Scorch-Verzögerungsmitteln, bis zu insgesamt 100 Gew.-%.

[0019] Das weiche Granulat umfasst wenigstens ein vernetzendes Peroxid, wenigstens einen Füllstoff und eine wirksame Menge wenigstens eines Erweichungsmittels, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus niedermolekularen Polymeren und Wachsen besteht, mit einer Viskosität zwischen 5 mPa·s bei 20°C und 60 000 mPa·s bei 100°C. Ganz besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen von weichem Granulat, die nur Peroxid, Erweichungsmittel und Füllstoff umfassen, da sich ergab, dass solche Zusammensetzungen in ausgedehntem Maße anwendbar sind, gute Eigenschaften und ein wünschenswertes Verhältnis von Preis/Leistungsfähigkeit aufweisen.

[0020] Die vernetzenden Peroxide, die gemäß der vorliegenden Erfindung formuliert werden können, sind die konventionellen Produkte, die in dieser Anmeldung verwendet werden. Es wird bevorzugt, dass diese Peroxide eine 10-h-Halbwertszeittemperatur bei einer Temperatur oberhalb von 60°C haben. Diese Peroxide haben auch vorzugsweise einen Schmelzpunkt, der wenigstens 15°C unter der Zersetzungstemperatur des Peroxids liegt. Typische Beispiele für vernetzende Peroxide sind 2,5-(tert-Butylperoxy)-2,5-dimethylhexin-3, Di-tert-butylperoxid, Di-tert-amylperoxid, 2,5-(tert-Butylperoxy)-2,5-dimethylhexan, tert-Butylcumylperoxid, tert-Butyl-(m,p)-isopropylcumylperoxid, Cumyl-(m,p)-isopropylcumylperoxid, Di-(m,p)-isopropylcumylperoxid, (m und/oder p)-Bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzol, 1,3,5-Tris(tert-butylperoxyisopropyl)benzol, Dicumylperoxid, 4,4-Di(tert-butylperoxy)butylvalerat, Ethyl-3,3-di(tert-butylperoxy)butyrat, 1,1-Di(tert-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Di(tert-amylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexan, 1-tert-Butylperoxy-1-tert-amylperoxy-3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Di(tert-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Di(tert-amylperoxy)cyclohexan, 1-tert-Butylperoxy-1-tert-amylperoxycyclohexan, 2,2-Di(tert-butylperoxy)butan, 2,2-Di(tert-amylperoxy)butan, 2-tert-Butylperoxy-2-tert-amylperoxybutan, tert-Butylperoxybenzoat, tert-Amyleperoxybenzoat, tert-Butylperoxy-2-methylbenzoat, tert-Butylperoxy-4-methylbenzoat, tert-Amyleperoxy-2-methylbenzoat, Dibenzoylperoxid, Bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Bis(4-methylbenzoyl)peroxid und Gemische derselben.

[0021] Besonders bevorzugte Peroxide, die in den granulierten Zusammensetzungen gemäß der Erfindung verwendet werden sollen, sind 2,5-(tert-Butylperoxy)-2,5-dimethylhexin-3, Di-tert-butylperoxid, 2,5-(tert-Butylperoxy)-2,5-dimethylhexan, tert-Butylcumylperoxid, (m und/oder p)-Bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzol, Dicumylperoxid, 4,4-Di(tert-butylperoxy)butylvalerat, Ethyl-3,3-di(tert-butylperoxy)butyrat, 1,1-Di(tert-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Di(tert-butylperoxy)cyclohexan, tert-Butylperoxybenzoat und Gemische derselben. Ganz besonders bevorzugt sind Dicumylperoxid, 1,3-Bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzol, 1,4-Bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzol und Gemische von (tert-Butylperoxyisopropyl)benzolen, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan und 1,1-Di-tert-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexan und Gemische derselben. Die am meisten bevorzugten Peroxide sind (m und/oder p)-Bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzol, Dicumylperoxid und 2,5-(tert-Butylperoxy)-2,5-dimethylhexan.

[0022] Das Erweichungsmittel ist aus einem oder mehreren niedermolekularen Polymeren, einschließlich flüssigen EP(D)Ms und/oder Wachsen, ausgewählt. Von diesen Erweichungsmitteln werden niedermolekulare Polymer bevorzugt, weil die im Allgemeinen ein bevorzugtes Viskositätsprofil haben. Wenn ein EP(D)M verwendet wird, wird es bevorzugt, ein solches zu verwenden, das bei Raumtemperatur flüssig ist. Für Referenzzwecke wird angenommen, dass eine Brookfield-Viskosität von 10 000 Poise bei 60°C einer Viskosität von etwa 100 000 mPa·s bei 100°C entspricht. Der exakte Wert hängt natürlich von der Viskosität des betreffenden Produkttyps ab. Das Erweichungsmittel muss in einer wirksamen Menge verwendet werden. Die Menge wird als wirksam angesehen, wenn eine Reduktion der Mischzeit von wenigstens 10 % beobachtet wird, wenn man eine Zusammensetzung mit nur Peroxid(en) und mineralischem Füllstoff (mineralischen Füllstoffen) mit der gleichen Zusammensetzung, die zudem das (die) Erweichungsmittel umfasst, in einem Mischtest vergleicht, der nachstehend unter "Arbeitsweisen" beschrieben wird. Im Allgemeinen macht das Erweichungsmittel (machen die Erweichungsmittel) bis zu 2–70 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung aus, und zwar in Abhängigkeit davon, welche anderen Bestandteile verwendet werden, und von der erwünschten Härte der fertigen Zusammensetzung. Eine Konzentration von 10–70 Gew.-%, vorzugsweise von 20–60 Gew.-% wurde vorteilhafter Weise in Zusammensetzungen mit geringer Härte und/oder hoher Füllstoffbeladung verwendet. Weiche Körnchen wurden jedoch erfolgreich mit 2–40 Gew.-%, vorzugsweise 2,5–35 Gew.-% eines Erweichungsmittels hergestellt, das vorzugsweise aus einem oder mehreren PO/EO-Copolymeren und Polyisobutylen ausge-

wählt ist. Für solche Zusammensetzungen aus weichem Granulat umfassen besonders bevorzugte Zusammensetzungen 3–30 Gew.-% Erweichungsmittel, während sie am meisten bevorzugt 3,5–25 Gew.-% enthalten.

[0023] Die Erweichungsmittel, welche in den bevorzugten granulierten Zusammensetzungen gemäß der Erfindung verwendet werden, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie vorzugsweise flüssige, nicht-elastomere Verbindungen mit einer Viskosität zwischen 5 mPa·s bei 20°C und 60 000 mPa·s bei 100°C sind. Der Ausdruck "nicht-elastomer" wird verwendet, um anzuzeigen, dass die Erweichungsmittel gemäß der Erfindung keine kautschukartigen (elastomeren) Produkte umfassen. Insbesondere bedeutet "nicht-elastomer" typischerweise, dass bei Temperaturen von 5°C bis 100°C der Elastizitätsmodul des Materials außerhalb des Bereichs von 106–108 dyn/cm liegt. Insbesondere wird das Erweichungsmittel vorzugsweise aus der Gruppe von Verbindungen ausgewählt, die aus niedermolekularen Polymeren und Wachsen besteht. Vorzugsweise ist das Erweichungsmittel ein niedermolekulares Polymer. Die niedermolekularen Polymere umfassen flüssiges EP(D)M, flüssiges Polybutadien, flüssiges 1,4-Polyisopren, flüssige Harze mit sowohl aliphatischen als auch aromatischen Einheiten, (lineare oder verzweigte) Polyalkylbenzole und PO/EO-Copolymere. Vorzugsweise ist die Molmasse des niedermolekularen Polymers geringer als 10 000 Dalton. Die am meisten bevorzugten Erweichungsmittel sind aus niedermolekularen Polymeren ausgewählt. Die Viskosität des Erweichungsmittels ist vorzugsweise niedriger als 50 000 mPa·s bei 100°C, besonders bevorzugt niedriger als 20 000 mPa·s bei 100°C, während die Viskosität am meisten bevorzugt niedriger als 10 000 mPa·s bei 100°C ist. Die niedrigere maximale Viskosität des Erweichungsmittels erleichtert das Verfahren zur Herstellung der körnigen Peroxid-Zusammensetzung gemäß der Erfindung.

[0024] EP(D)M mit einer Brookfield-Viskosität von 10 000 Poise oder weniger bei 60°C, das als Erweichungsmittel in dem weichen Granulat der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, kann durch Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation oder Dampfphasenpolymerisation usw. hergestellt werden, wie dem Fachmann bekannt ist. Im Allgemeinen wird die Lösungspolymerisation bevorzugt. Für seine Herstellung werden Monomere (Ethylen und Propylen im Falle von EPM und Ethylen, Propylen und ein Dien, ausgewählt aus Dicyclopentadien, Ethylidennorbornen, 1,4-Hexadien usw., im Falle von EPDM), Polymerisationskatalysator (organische Metallverbindung) und Lösungsmittel in einen Polymerisationsreaktor gegeben und bei einer Reaktionstemperatur von –20°C bis 70°C während einer Zeitspanne und unter Bedingungen (z.B. Wasserstoffdruck) polymerisiert, die für die beabsichtigten physikalischen Eigenschaften des Produkts notwendig sind.

[0025] Zusätzlich zu dem oben erwähnten organischen Peroxid und dem Erweichungsmittel können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein oder mehrere anorganische Füllstoffe enthalten, die typischerweise zur Verarbeitung von Elastomeren verwendet werden, vorausgesetzt dass die Lagerungsbeständigkeit der vernetzenden Zusammensetzung nicht beeinträchtigt wird. Bevorzugte anorganische Füllstoffe umfassen ausgefälltes Calciumcarbonat, schweres Calciumcarbonat, Talk, Ton wie Kaolin, Siliciumdioxid, Silicat, Ruß, Aluminiumoxidgel usw. und Mischungen derselben. Der anorganische Füllstoff kann auch auf der Körnchenoberfläche mit einer Fettsäure oder einem Kupplungsmittel auf Silanbasis usw. behandelt werden.

[0026] Der Füllstoff oder eine Mischung von Füllstoffen liegt im Allgemeinen in einer Menge von 20–80 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung, vorzugsweise von 25–60 Gew.-%, vor. Am meisten bevorzugt wird eine Mischung von Siliciumdioxid und Kalk verwendet. In diesem Fall macht der ausgewählte Gehalt an Siliciumdioxid 10–50 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung, vorzugsweise 20–40 Gew.-% aus, während die Konzentration des Kalks, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, kleiner als 50 Gew.-% ist, vorzugsweise zwischen 2 und 40 Gew.-% liegt. In Abhängigkeit von den erwünschten Eigenschaften der fertigen Zusammensetzung der Zubereitung wird es bevorzugt, dass die Menge an anorganischem Füllstoff 40 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, beträgt.

[0027] Weiterhin kann das weiche Granulat der vorliegenden Erfindung ein oder mehrere Polymere enthalten, solange die Lagerungsbeständigkeit der vernetzenden Zusammensetzung nicht beeinträchtigt wird. Zu den Polymeren, die hierin verwendet werden können, gehören konventionelles EP(D)M mit einer Mooney-Viskosität von etwa 20 bis 150 (ML 1 + 4 bei 100°C), Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, natürlicher Kautschuk, Polybutadien, Polyisopren, Polybutylen, Polyisobutylen, Polyacrylate, Styrol-Butadien-Copolymer, Acrylnitril-Butadien-Copolymer, hydriertes Acrylnitril-Butadien-Copolymer, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer, Fluorkautschuk, Silikonkautschuk, Urethankautschuk, Polyethylen, Polypropylen, chloriertes Polyethylen, chloriertes Polypropylen, chloresulfoniertes Polyethylen usw.

[0028] Das Polymer, welches gegebenenfalls zum erfindungsgemäßen weichen Granulat gegeben wird, wird so ausgewählt, dass es zu dem zu vernetzenden Elastomer passt. Es wird bevorzugt, dass der Polymergehalt in dem weichen Granulat der vorliegenden Erfindung 55 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtge-

wicht des fertigen weichen Granulats, beträgt. Besonders bevorzugt umfasst das weiche Granulat weniger als 30 Gew.-% Polymer. Die Menge an Polymer ist vorzugsweise geringer als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt geringer als 5 Gew.-% und am meisten bevorzugt geringer als 2 Gew.-%.

[0029] Das Polymer kann zusammen mit dem oben erwähnten anorganischen Füllstoff verwendet werden. Wenn sowohl ein oder mehrere Polymere als auch ein oder mehrere anorganische Füllstoffe verwendet werden, wird es bevorzugt, dass die Summe dieser Verbindungen höchstens 60 Gew.-% des fertigen weichen Granulats ausmacht.

[0030] Das weiche Granulat der vorliegenden Erfindung kann ferner wahlfreie Inhaltsstoffe umfassen, wie Antioxidationsmittel, Ultraviolettlichtabsorber, Flammverzögerungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, Verfahrensöle, Gleitmittel, Scorch-Verzögerungsmittel, Co-Reagenzien, Kupplungsmittel wie Vinylsilane und Titanate usw., wenn derartige Produkte die Lagerungsbeständigkeit der vernetzenden Zusammensetzung nicht beeinträchtigen. Vorzugsweise umfassen die Zusammensetzungen keine freien Fettsäuren.

[0031] In den weichen körnigen Zusammensetzungen stellen weitere wahlfreie Inhaltsstoffe Co-Reagenzien dar. Besonders bevorzugt umfassen die weichen Granulate jedoch nicht diese weiteren Inhaltsstoffe, um ihre Eigenschaften und ihre Anwendbarkeit in Vernetzungsverfahren zu verbessern. Die Zubereitungen sind frei von Scorch-Verzögerungsmitteln, weil sie den Granulierungsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens stören. Typische Beispiele für solche Scorch-Verzögerungsmittel sind Mono-tert-C₄₋₈-hydrochinon, 2,5-Di-tert-C₄₋₈-chinon, Mono-1-methylcyclohexyl-1-chinon und 2,5-Di(1-methylcyclohexyl-1)chinon.

[0032] Wenn sie in den körnigen Zusammensetzungen der Erfindung verwendet werden, sollen Co-Reagenzien in einer Menge von weniger als 7,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, vorliegen und vom konventionellen Typ sein. Höhere Gehalte sind nicht attraktiv, da dies die Flexibilität des Compoundierungsfachmanns einschränken würde, wenn er die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Kautschuk-Zubereitungen verwenden würde. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Co-Reagens unterhalb von 5 Gew.-%. Besonders bevorzugt liegt er unterhalb von 2,5 Gew.-%, wobei die am meisten bevorzugten körnigen Zusammensetzungen im Wesentlichen frei von Co-Reagenzien sind, da sie auch den Granulierungsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens stören können. Typische Beispiele für Co-Reagenzien gemäß der Erfindung sind Triallylcyanurat (TAC), Triallylisocyanurat (TAIC), Triallylphosphat, Triallyltrimellitat, Triallylcitrat, Diallyl-Verbindungen, Di(meth)acrylate, Trimethacrylate, wie Trimethylolpropantrimethylacrylat (TRIM), Bismaleimide und Mischungen derselben. Unter diesen Co-Reagenzien werden die trifunktionellen Co-Reagenzien bevorzugt. Am meisten bevorzugt sind TAC, TAIC und TRIM.

[0033] Das weiche Granulat der vorliegenden Erfindung kann durch Vermischen der entsprechenden Inhaltsstoffe hergestellt werden. Vorzugsweise wird das organische Peroxid zuletzt in die Mischvorrichtung gegeben. Die Mischvorrichtung kann jede üblicherweise verwendete Gerätschaft sein, wie Banbury-Mischer, Knetter, Extruder, Übertragungsmischer, offene Walzenmühlen, Planetenmischer usw. Dem Fachmann ist bekannt, welche Gerätschaft ausgewählt werden muss, um diese Inhaltsstoffe wirksam zu vermischen. Das weiche Granulat der vorliegenden Erfindung, das durch Vermischen der entsprechenden Inhaltsstoffe erhalten wird, wird durch das anschließende Formen in Form von Bahnen oder Körnern erzeugt, falls dies erwünscht ist. Das Formen kann auf beliebige konventionelle Weise durchgeführt werden, z.B. mittels eines Extruders, eines Granulators, einer Pelletiermaschine, einer Schneidemaschine oder einer Extrusionspresse, wie sie von Amadaus Kahl geliefert wird. Die tatsächliche Form der granulierten Zusammensetzungen gemäß der Erfindung hängt vom Typ der verwendeten Formgerätschaft ab. Sie können in Form von Granalien/Pastillen, Stäben, Briketts und dergleichen vorliegen. Die am meisten bevorzugte Form ist eine solche, die sich aus einem zerhackten Strang ergibt und üblicherweise als Extrudate oder Granulate bezeichnet wird.

[0034] Obwohl die Reihenfolge, mit der die Rohmaterialien in den Mischer gegeben werden, nicht entscheidend ist, wird es bevorzugt, den Mischer nacheinander mit Folgendem zu beschicken: a) Füllstoff, falls er verwendet wird, b) Erweichungsmittel, c) gegebenenfalls Additiven und d) Peroxid. Vorzugsweise werden die Komponenten a–c gründlich vermischt, bevor Komponenten d) zugegeben wird. Das Peroxid wird während des Mischschrittes vorzugsweise über den anderen Inhaltsstoffen homogen verteilt. Dem Fachmann wird geläufig sein, wie die Inhaltsstoffe innig zu vermischen sind, damit eine homogene Verteilung gewährleistet ist. Für Peroxide, die bei Raumtemperatur flüssig sind – nachstehend als flüssige Peroxide bezeichnet –, wird es bevorzugt, das Peroxid über die anderen Inhaltsstoffe zu sprühen. Um eine homogene Mischung von Peroxiden zu erhalten, die bei Raumtemperatur fest sind – nachstehend als feste Peroxide bezeichnet –, wird es bevorzugt, lange Mischzeiten zu verwenden, um das Peroxid fein zu verteilen, und/oder einen Heizschritt einzufügen, so dass das Peroxid während des Mischens (teilweise) schmilzt. Gegebenenfalls wird das feste Peroxid

geschmolzen, bevor es mit den anderen Inhaltsstoffen vermischt wird. In diesem Fall müssen jedoch die Peroxid-Dosierungsrate und die Mischbedingungen sorgfältig gesteuert werden, um eine Klumpenbildung zu vermeiden. Alternativ dazu wird das feste Peroxid nicht während des ersten Mischschritts geschmolzen, sondern während des nachfolgenden Granulierungsschritts. Obwohl es nicht notwendig ist, kann es z.B. aufgrund von Sicherheitserwägungen vorteilhaft sein, den Mischschritt unter einem Stickstoffpolster durchzuführen.

[0035] Das Mischen der Inhaltsstoffe soll bei einer Temperatur durchgeführt werden, bei der die zu formulierenden Peroxide keine übermäßige Zersetzung zeigen. Aus Sicherheitsgründen wird es bevorzugt, die Inhaltsstoffe bei einer Temperatur zu vermischen, die wenigstens 40°C unterhalb der 10-h-Halbwertszeittemperatur des (am wenigsten) stabilen Peroxids liegt. Auf diese Weise wird die Herstellung von erfindungsgemäßen Granulaten auf sichere und wirtschaftliche Weise ermöglicht. Für flüssige Peroxide liegt die bevorzugte Mischtemperatur unterhalb von 60°C, wenn dies eine Temperatur von weniger als 40°C unterhalb der 10-h-Halbwertszeittemperatur darstellt.

[0036] Die weichen körnigen Zusammensetzungen werden vorzugsweise durch Vermischen der Rohmaterialien in einem scherungsarmen Mischer, wie einem konischen Schneckenmischer oder "Nauta"-Mischer gebildet, woran sich das Formen der Mischung anschließt.

[0037] In einer zweiten Ausführungsform bezieht sich die Erfindung auf die Verwendung der oben erwähnten weichkörnigen Zusammensetzungen in Elastomeren, Thermoplasten und deren Zusammensetzungen. Vorzugsweise wird die Peroxid-Zusammensetzung unter Verwendung wohlbekannter Mischvorrichtungen in die Elastomer/Thermoplast-Zubereitung eingemischt. Besonders geeignete Vorrichtungen sind Zweiwalzenmischer, Extruder und Knetter. Wegen des Vorliegens des Erweichungsmittels in dem Granulat wird das Peroxid gleichmäßig und schnell über dem Elastomer/Thermoplasten verteilt, ohne dass ein wahlfreier Füllstoff mit nachteiliger Wirkung vorliegt. Vorzugsweise ist die Verteilungsgeschwindigkeit über dem Elastomer/Thermoplasten ebenso gut (hoch) wie bei konventionellen Masterbatches. Als Ergebnis wird das Vernetzungsverfahren der Elastomere/Thermoplaste im Allgemeinen – der Vermischungsschritt, der in einem frühen Stadium erfolgt – verbessert.

[0038] Die Elastomere, die vernetzt werden können, schließen die Folgenden ein: EP(D)M, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, natürlichen Kautschuk, Polybutadien, Polyisopren, Polybutylen, Polyisobutylen, Polyacrylate, Styrol-Butadien-Copolymer, Acrylnitril-Butadien-Copolymer, hydriertes Acrylnitril-Butadien-Copolymer, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer, Fluorkautschuk, Silikonkautschuk, Urethankautschuk, Polyethylen, Polypropylen, chloriertes Polyethylen usw.

[0039] Die vernetzende Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann in einer Menge von 0,2–20 Gew.-%, vorzugsweise von 1–10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des vernetzbaren Elastomers, verwendet werden.

[0040] Die Vernetzung kann durch jedes konventionelle Verfahren durchgeführt werden. Z.B. werden das weiche Granulat der vorliegenden Erfindung und ein vernetzbares Elastomer durch eine Mischapparatur, wie eine offene Walzenmühle oder einen Knetter, homogen vermischt und durch eine Presse oder einen Extruder usw. 5 bis 30 Minuten lang bei 140–200°C einer Wärmebehandlung unterzogen, um das Elastomer zu vernetzen.

[0041] Die weichen Granulate der vorliegenden Erfindung haben eine ausgezeichnete Lagerungsbeständigkeit, da sie nicht härten und eine Wanderung des organischen Peroxids zur Oberfläche nicht erlauben, selbst wenn sie während einer langen Zeitspanne aufbewahrt werden und enthalten bis zu 80 Gew.-% an organischem Peroxid. Weiterhin haben die Elastomere, die durch die Verwendung des weichen Granulats vernetzt werden, ausgezeichnete mechanische Eigenschaften.

Experimenteller Teil

[0042] Verwendete Materialien:

Ketjensil® SM 500 (Siliciumdioxid) von Akzo PQ Silica

Silica HDK N-20 (silanbehandeltes Siliciumdioxid) von Wacker

Ruß N-772 von Cabot

Ruß N-550 von Cabot

Perkadox® 14 (Bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzol einer Reinheit von 94 %) von

Akzo Nobel

Perkadox® BC (Dicumylperoxid) von Akzo Nobel

Trigonox® 101 (2,5-(Tertbutylperoxy)-2,5-dimethylhexan) von Akzo Nobel
 Trigonox® 29 (1,1-Di-tert-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexan) von Akzo Nobel
 Trigonox® 17 (4,4-Di(tert-butylperoxy)butylvalerat) von Akzo Nobel
 Kayacumyl® D (Dicumylperoxid) von Kayaku Akzo Corp.
 Trilene® CP40 (flüssiges EPM-Polymer) von Uniroyal Chemical
 Trilene® 54 (flüssiges EPDM-DCP-Polymer) von Uniroyal Chemical
 TRILENE® 66 (flüssiges EPDM-ENB-Polymer) von Uniroyal Chemical
 Trilene® 67 (flüssiges EPDM-ENB-Polymer) von Uniroyal Chemical
 Trilene® CP80 (flüssiges EPM-Polymer) von Uniroyal Chemical
 Isolene® 40S (flüssiges Polyisopren-Polymer) von Harcros Chemicals
 Napvis® 3 (flüssiges Polybuten-Polymer) von BP Chemicals
 Napvis® 200 (flüssiges Polybuten-Polymer) von BP Chemicals
 Isorchem® 113 (lineares Alkylbenzol) von Condea Augusts
 Escorez® 2520 (flüssiges Harz, das aliphatische und aromatische Einheiten enthält) von Exxon Chemical
 Sunpar® 150 (Paraffinöl) von Sunoco
 Sunpar® 2280 (Paraffinöl) von Sunoco
 Haftolat® (Lösungs-EPM) von Kettlitz
 ZE2010® (Silikonkautschuk) von Toshiba Silicone
 Precarb® 100 (Kalk) von Schaefer Kalk
 Genapol® PF20 (PO/EO-Copolymer) von Hoechst
 Keltan® 578 (EPDM) von DSM
 Mitsui® EPT3045 (EPDM) von Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.

[0043]

Alle anderen Chemikalien waren von Standardqualität und wurden ohne Reinigung verwendet.

Arbeitsweisen:

[0044] Die Verteilungsgeschwindigkeit (ausgedrückt als Mischzeit) des Peroxids über dem Elastomer wurde wie folgt analysiert:

Zuerst wurde ein EPDM-Compound durch Compoundieren in einem 5-l-Innenmischer von Werner & Pfleiderer, 1,6 kg Keltan® 578, 1,12 kg Ruß N-772, 1,12 kg Ruß N-550 und 0,8 kg Sunpar® 2280 hergestellt.

[0045] Die Compoundierungsbedingungen waren wie folgt:

Starttemperatur:	50°C
Rotorgeschwindigkeit:	50 U/min
Kühlen:	von Beginn an (Wassertemperatur etwa 20°C)
t = 0:	Zugabe aller Inhaltsstoffe, außer Kautschuk
t = 0,5 Minuten:	Zugabe von Kautschuk
t = 3 Minuten:	Fegen des Kolbens (Reinigung des Kolbens der Mischvorrichtung)
t = 4 Minuten:	Abgabe aus dem Mischer

[0046] Für den tatsächlichen Mischtest wird eine Zweiwalzenmühle (Schwabenthal) verwendet. Bedingungen:

Ausmaße der Zweiwalzenmühle:	150 × 350 mm
Walzentemperatur:	65–70°C
Walzengeschwindigkeit:	21 U/min
Reibung der Walzen:	keine
Abstand zwischen den Walzen:	1,2 mm

[0047] 300 g des EPDM-Compounds werden auf die Walzen gegeben, und nach der Bahnbildung werden 50 g der Peroxid-Zusammensetzung zugefügt. Die Mischzeit, d.h. die Zeit von dem Moment an, an dem die Peroxid-Zusammensetzung zugegeben wird, bis zu dem Moment, an dem sie im Kautschuk verschwunden ist, wird angegeben.

[0048] Die Bröckligkeit der Peroxid-Zusammensetzungen (die Neigung der Teilchen während der Handhabung zu einer geringeren Größe zu zerfallen) wird gemäß der Methode (SMA) F/84.1-4 bestimmt, die von Akzo Nobel erhältlich ist. Gemäß dieser Methode wird der prozentuale Gewichtsverlust beim Walzen und Schlagen

eines kompaktierten Pulvermaterials bestimmt, indem man die Gewichtsabnahme von Teilchen mit einer Größe von mehr als 250 µm analysiert, nachdem das Produkt einer Rotation in einer Trommel vom "Roche"-Typ unter Verwendung einer so genannten Zerbröckelungsapparatur unterzogen wurde. Zerbröckelungsapparaturen sind z.B. von Pharma Test (Hamburg, Deutschland) und Erweka (Heusenstamm, Deutschland) erhältlich.

[0049] Die 10-h-Halbwertszeit-Temperatur bezieht sich auf die Temperatur, bei der 50 Gew.-% des organischen Peroxids in 10 Stunden thermisch zerfallen sind (in einer Benzol-Lösung mit einer Konzentration an organischem Peroxid von 0,2 mol/l).

[0050] Die Brookfield-Viskosität, die für das in der vernetzenden Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung zu verwendende Erweichungsmittel vorgegeben ist, bezieht sich auf Werte, die mit einem Brookfield-Viskosimeter Typ RV unter Verwendung einer Spindel Nr. 7 bei der angegebenen Temperatur erhalten werden.

Beispiele

Beispiel 1

[0051] Kayacumyl® D (Reinheit 99 %) und TRILENE®-CP40 (Brookfield-Viskosität 210 Poise bei 60°C) wurden in dem in Tabelle 1 aufgeführten Verhältnis vermischt und durch einen Knetter homogen geknetet, um eine pastöse vernetzende Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung zu erhalten.

Beispiel 2

[0052] Trigonox® 29, TRILENE®-CP80 (Brookfield-Viskosität 3600 Poise bei 60°C), TRILENE®-54 (Brookfield-Viskosität 2200 Poise bei 60°C), schweres Calciumcarbonat und Siliciumdioxid wurden in dem in Tabelle 1 aufgeführten Verhältnis vermischt, durch eine offene Walzenmühle geknetet und durch eine Schneidemaschine geschnitten, um eine bahnenförmige vernetzende Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung zu erhalten.

Beispiel 3

[0053] Perkadox® 14, TRILENE®-67 (Brookfield-Viskosität 6900 Poise bei 60°C), Mitsui® EPT3045 (Mooney-Viskosität 38) und ausgefälltes Calciumcarbonat wurden in dem in Tabelle 1 aufgeführten Verhältnis vermischt, durch eine offene Walzenmühle homogen geknetet und granuliert, um eine körnige vernetzende Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung zu erhalten.

Beispiel 4

[0054] Kayahexa AD, entsprechend Trigonox® 101, TRILENE®-66 (Brookfield-Viskosität 6400 Poise bei 60°C), ZE2010® und Siliciumdioxid wurden in dem in Tabelle 1 aufgeführten Verhältnis vermischt und durch einen Knetter homogen geknetet, um eine pastöse vernetzende Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung zu erhalten.

[0055] Die in den Beispielen 1 bis 4 erhaltenen vernetzenden Zusammensetzungen wurden für Stabilitätstests bei 25°C oder 40°C gelagert.

[0056] In der Tabelle 1 wurde die Härte unter Verwendung eines Kautschuk-Testers, Typ C gemessen, während alle Werte in Gew.-% der gesamten Zusammensetzung angegeben sind.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
organisches Peroxid	Kayacumyl D	Trigonox 29	Perkadox 14	Kayahexa AD
Menge (reines Peroxid), Gewichtsteile (pbw)	40,1	50,3	60,1	70,0
flüssiges EPDM	Trilene CP40	Trilene CP80		
Menge (pbw)	59,5	15,0		
flüssiges EPDM		Trilene 54	Trilene 67	Trilene 66
Menge (pbw)		15,0	15,7	10,0
anorganischer Füllstoff		Siliciumdioxid	ausgefälltes Calciumcarbonat	Siliciumdioxid
Menge (pbw)		9,8	7,0	4,7
Menge an schwerem Calcium- carbonat (pbw)		7,3		
Polymer			Mitsui EPT 3045	Silikonkautschuk
Menge (pbw)			16,6	10,0

Eigenschaften der erhaltenen vernetzenden Zusammensetzung				
	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Form	Paste	Bahnen	Körner	Paste
Ausschwitzen	kein	kein	kein	kein
Härte	33	47	59	29
Test der Lagerungsbeständigkeit (25°C/4 Wochen)				
Rückhalterate an organischem Peroxid (%)	99,4	98,5	99,0	98,6
Ausschwitzen	kein	kein	kein	kein
Härte	35	45	60	29
Test der Lagerungsbeständigkeit (40°C/4 Wochen)				
Rückhalterate an organischem Peroxid (%)	98,4	97,1	98,2	97,7
Ausschwitzen	kein	kein	kein	kein
Härte	37	44	62	28

Beispiele 5 bis 8

[0057] Die in Tabelle 2 aufgeführten entsprechenden Inhaltsstoffe wurden in den Verhältnissen vermischt, wie

sie für das Erhalten von Elastomer-Zusammensetzungen angegeben sind, die dann 15 Minuten lang bei 180°C vernetzt wurden. Die Vernetzungseigenschaften dieser Elastomer-Zusammensetzungen wurden unter Verwendung eines Rheometers gemessen. T_{10} bedeutet die Zeitspanne, die genommen wurde, um 10 % des maximalen Drehmoments zu erreichen. T_{90} bedeutet Zeitspanne, die genommen wurde, um 90 % des maximalen Drehmoments zu erreichen. Für die vernetzten Elastomere wurden ein Zugversuch und ein Reißtest gemäß JIS K 6301 durchgeführt. T_B bedeutet die Zugfestigkeit zum Zeitpunkt des Reißens; E_B bedeutet die Dehnung zum Zeitpunkt des Reißens; H_S bedeutet Federhärte; und TR bedeutet Reißfestigkeit. Die Mischverhältnisse der vernetzenden Zusammensetzungen und die Testergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

[0058] In Tabelle 2 ist JSR®-EP66 ein Warenzeichen für EPDM, der von Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. hergestellt wird. Der verwendete HAF-Ruß war die Nr. 70, die von Asahi Carbon hergestellt wird, und das verwendete Verfahrensöl auf Naphthenbasis war Sunpar® 2280, das von Nippon Sun Sekiyu hergestellt wird. Das verwendete Antioxidationsmittel war das auf Phenol basierende Antioxidationsmittel Irganox® 1010 von Ciba Geigy. TMPT bedeutet Trimethylolpropantrimethacrylat.

Tabelle 2

	Beispiel 5	Beispiel	Beispiel 7	Beispiel 8
JSR-EP86	100	100	100	100
HAF-Ruß	50	50	50	50
Verfahrensöl auf Naphthenbasis	10	10	10	10
Antioxidationsmittel	2	2	2	2
TMPT	2	2	2	2
Stearinsäure	1	1	1	1
Zinkoxid	5	5	5	5
vernetzende Zusammensetzung von Beispiel 1	6,8			
vernetzende Zusammensetzung von Beispiel 2		6,7		
vernetzende Zusammensetzung von Beispiel 3			3,4	
vernetzende Zusammensetzung von Beispiel 4				4,8
Vernetzungseigenschaften				
T10 (min)	1,3	1,5	1,3	1,2
T90 (min)	7,8	8,9	7,9	7,8
max. Drehmoment (kgf/cm)	34	33	34	35
Zugversuch				
T_B (kgf/cm ²)	160	175	157	155
E_B (%)	450	490	430	420
H_S (JIS A)	71	70	71	71
Reißtest				
TR (kgf/cm)	43	40	45	41

[0059] Aus den Ergebnissen der Tabelle 2 ist ersichtlich, dass die vernetzenden Zusammensetzungen der

vorliegenden Erfindung ausgezeichnete Vernetzungseigenschaften aufweisen und vernetzte Kautschuke ergeben können, die eine ausgezeichnete mechanische Festigkeit, wie Zugfestigkeit und Reißfestigkeit aufweisen.

Beispiele 9 bis 11

[0060] Unter Verwendung eines konischen Schneckenmischers wurden die folgenden Rezepturen für weiches Granulat formuliert. Die Mengen der Inhaltsstoffe werden in Gewichtsteilen der gesamten Zusammensetzung (Gew.-%) ausgedrückt. Zuerst wurden das Siliciumdioxid und/oder der Kalk und das Erweichungsmittel 5 Minuten lang bei Umgebungstemperatur vermischt. Anschließend wurde geschmolzenes Peroxid von etwa 60°C während etwa 15 Minuten zugegeben. Zur vollständigen Homogenisierung der Mischung wurde das Mischen eine weitere Stunde fortgesetzt. Dann wurde das Produkt extrudiert und unter Verwendung eines Laborgranulators granuliert. Der verwendete Laborgranulator wurde mittels eines Wassermantels auf 20°C geregelt und hatte einen manuell betriebenen Pressstempel von 12 cm², auf den ein Druck von 70 kN angelegt wurde.

Rezeptur

Beispiel	9	10	11
Silica SM 500	33	21	33
Precarb® 100	4	16	4
Erweichungsmittel	20 Trilene® CP40	20 Napvis® 200	20 Isolen® 40
Perkadox® 14	43	43	43

Eigenschaften des Granulats

Beispiel	9	10	11
Mischzeit (min)	5,3	7,0	5,0

Beispiele 12 bis 15 (die Beispiele 13 und 15 sind nicht erfindungsgemäß)

[0061] Durch Befolgen der Arbeitsweise von Beispiel 9 wurden 13 Gew.-% Silica SM 500, 40 Gew.-% Precarb® 100 und 4 Gew.-% Erweichungsmittel mit 43 Gew.-% Perkadox® 14 vermischt. Die folgende Tabelle führt die verwendeten Typen von Erweichungsmitteln und die Eigenschaften der sich ergebenden Granulate auf.

Beispiel	12	13	14	15
Erweichungsmittel	Napvis® 3	Isorchem® 113	Escorez® 2520	Sunpar® 150
Mischzeit (min)	3,3	4,3	4,2	5,2

Beispiele 16 und 17 und Vergleichsbeispiele A und B

[0062] Durch Befolgen der Arbeitsweise des Beispiels 9 wurde Perkadox® BC in den Beispielen 16 und 17 gemäß der folgenden Tabelle formuliert. Im Vergleichsbeispiel A wurde ein kommerzieller Masterbatch von Perkadox® BC, der einen EP(D)M-Kautschuk und Kalk umfasst, verwendet (Perkadox® BC-40MB von Akzo Nobel). Im Vergleichsbeispiel B wurde eine kommerzielle Zubereitung von Perkadox® BC auf einem Kalkträger verwendet (Perkadox® BC-40B von Akzo Nobel).

Beispiel	16	17	A	B
Silica SM 500	27	14	n.r.	n.r.
Precarb® 100	9	40	n.r.	n.r.
Haftolat®	22	4	kein	kein
Perkadox® BC	42	42	40	40

n.r. = nicht relevant

[0063] Die Eigenschaften der sich ergebenden Granulate waren wie folgt:

Beispiel	16	17	A	B
Mischzeit (min)	3,3	2,3	3,1	16
Bröckligkeit	gering	gering	keine	signifikant

Beispiele 18 bis 20

[0064] Hierbei wurden die Zubereitungen von Trigonox® 101, 17 und 29 unter Verwendung von etwa 13 Gew.-% Haftolat und 2 Gew.-% Genapol PF20 angewendet.

Beispiel	18	19	20
Silica SM 500	43	36	39
Precarb® 100	2	7	4
Peroxid	43	42	42
	Trigonox® 101	Trigonox® 17	Trigonox® 29

Eigenschaften des Granulats

Beispiel	18	19	20
Mischzeit (min) Aus-schwitzen nach	2,2	3	2,5
Lagerung bei 40°C und -20°C	nicht sichtbar	nicht sichtbar	nicht sichtbar

Beispiele 21 bis 23

[0065] Im Beispiel 21 wurde eine Zubereitung aus Trigonox® 29, die 2 Gew.-% Scorch-Verzögerungsmittel (2,5-Di-tert-amylchinon) und 5 Gew.-% eines Co-Reagenzes (Triallyltrimellitat) umfasst, hergestellt und bewertet. Die Beispiele 22 und 23 sind Perkadox®14-Zusammensetzungen mit hohen Initiator- bzw. Erweichungsmittel-Konzentrationen.

Beispiel	21	22	23	
Silica SM 500	29,25	17,6	12,5	
Silica HDK N-20	keines	5,0	9,0	
Precarb® 100	17,2	keines	keines	
Peroxid	42,8	75,4	41	
Erweichungsmittel	Haftolat® 3,75	Napvis® 3 2,0	Haftolat® 37,5	
Scorch-Verzögerungsmittel	2,0	keines	keines	
Co-Reagens	5,0	keines	keines	

Eigenschaften des Granulats

Beispiel	21	22	23
Mischzeit (min)	5,15	10,15	2,25
Ausschwitzten nach Lagerung bei 40°C und -20°C	nicht sichtbar	nicht sichtbar	nicht sichtbar

Patentansprüche

1. Weiches Granulat, das zum Vernetzen von thermoplastischen Harzen und Elastomeren verwendet werden kann, umfassend a) 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gesamten Granulats, wenigstens eines organischen Peroxids, b) eine wirksame Menge eines oder mehrerer Erweichungsmittel zur Verbesserung des Einmischens des Peroxids in ein Harz und/oder Elastomer, wobei das oder die Erweichungsmittel ausgewählt ist oder sind aus der Gruppe bestehend aus Polymeren mit niedriger Molmasse, Wachsen und Mischungen davon mit dem Erweichungsmittel mit einer Brookfield-Viskosität von 10 000 Poise oder weniger bei 60°C, und c) gegebenenfalls weitere Additive mit Ausnahme von Scorchverzögerungsmitteln, mit der Maßgabe, dass das weiche Granulat im Wesentlichen frei von Transpolyoctenamer-Kautschuk ist.

2. Weiches Granulat nach Anspruch 1, wobei das Erweichungsmittel in einer Menge von 2 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gesamten Granulats, vorhanden ist.

3. Weiches Granulat nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Erweichungsmittel flüssiges EPM oder flüssiges EPDM ist.

4. Weiches Granulat nach Anspruch 1 oder 2, weiterhin umfassend wenigstens einen Füllstoff und wobei das Erweichungsmittel vorzugsweise eine Viskosität zwischen 5 mPa·s bei 20°C und 60 000 mPa·s bei 100°C hat.

5. Weiches Granulat nach Anspruch 4, wobei das Erweichungsmittel ein Polymer mit niedriger Molmasse mit einer maximalen Viskosität von 50 000 mPa·s, vorzugsweise 20 000 mPa·s und noch mehr bevorzugt 10 000 mPa·s bei 100°C und einer minimalen Viskosität von 3 mPa·s bei 100°C ist.

6. Weiches Granulat nach Anspruch 4 oder 5, wobei das (die) Peroxid(e) 20–80 Gew.-%, wenn ein oder mehrere feste Peroxide verwendet werden, oder 20–70 Gew.-%, wenn ein oder mehrere flüssige Peroxide verwendet werden, darstellt (darstellen) und wobei der Füllstoff (die Füllstoffe) 20 bis 80 Gew.-% ausmacht (ausmachen) und das (die) Erweichungsmittel 2 bis 40 Gew.-% der Zusammensetzung darstellt (darstellen), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulats.

7. Weiches Granulat nach Anspruch 6, enthaltend 30–60 Gew.-% eines oder mehrerer Peroxide, 25 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Füllstoffe und 2,5 bis 35 Gew.-% eines oder mehrerer Erweichungsmittel, alle ausgedrückt als Prozentwerte des Gewichts des gesamten Granulats.

8. Weiches Granulat nach Anspruch 7, wobei die Füllstoffe Siliciumdioxid und Kreide umfassen, so dass der Siliciumdioxid-Gehalt des fertigen Granulats von 10 bis 50 Gew.-% beträgt und der Kreidgehalt der fertigen Zusammensetzung weniger als 50 Gew.-% beträgt, alle ausgedrückt als Prozentwerte des Gewichts des gesamten Granulats.

9. Verfahren zur Herstellung von granulierten Zusammensetzungen nach einem beliebigen der Ansprüche 4 – 8, umfassend die Schritte:

des Vermischens eines (von) mineralischen Füllstoffs (Füllstoffen) und einem Erweichungsmittel (Erweichungsmitteln) unter Bildung einer Mischung A,

bei Bedarf des Vervollständigens von Mischung A durch ein Einmischen weiterer Bestandteile,

der Zugabe eines (von) flüssigen, festen oder geschmolzenen vernetzenden Peroxids (Peroxiden) zur Mischung A,

des Vermischens der Bestandteile wenigstens 10 min lang bei einer Temperatur, die wenigstens 40°C unterhalb der 10-h-Halbwertszeit-Temperatur des Peroxids liegt, und

des Formens des resultierenden Pulvers zu Körnern mittels einer herkömmlichen Granulierungsvorrichtung.

10. Verwendung des weichen Granulats nach einem der vorhergehenden Ansprüche in einem Verfahren zum Vermischen eines Elastomers, Thermoplasten oder von Formulierungen davon mit den Granulaten.

11. Verwendung des weichen Granulats in einem Verfahren nach Anspruch 10, wobei das Verfahren weiterhin den Schritt der Vernetzung des Elastomers, Thermoplasten oder der Formulierungen umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen