



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **276 829 A1**4(51) C 08 C 19/32
C 08 J 3/24

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 C / 200 765 2	(22)	26.08.77	(44)	14.03.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (72)

(72) Wezorke, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Weber, Richard-Soland-Ring 13, Fürstenwalde, 1240; Weber, Kurt, Dipl.-Chem.; Kleemann, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Wirtz, Gerhard, DD

(54) Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukmischungen

(57) Das Verfahren bezieht sich auf die Vulkanisation von Kautschukmischungen, die neben den bekannten Mischungsbestandteilen ein oder mehrere silikatische Füllstoffe ggf. in Mischung mit Ruß enthalten. Ziel ist die Herstellung von Gummierzeugnissen mit verbesserten Gebrauchswerteigenschaften unter Verwendung von ökonomisch günstigen Rohstoffen. Hierzu war die wesentliche Verbesserung der Verstärkung von silikatischen Füllstoffen enthaltenden Kautschukmischungen zu erreichen. Erfindungsgemäß werden bei der Herstellung von Kautschukmischungen als Verstärkungsadditiv 0,1 bis 50 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk, eines oder mehrerer in den Seitenketten teil- oder vollhalogenierten Di- und/oder Trialkylbenzole verwendet. Die Erfindung läßt sich bei der Herstellung von Fahrzeugreifen und anderen technischen Gummierzeugnissen anwenden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukmischungen, die aus mindestens einem Kautschuk, einem Vernetzungssystem, Verstärkungsadditiven, einem oder mehreren silikatischen Füllstoffen, ggf. in Mischung mit Ruß, und weiteren üblichen Kautschukhilfsstoffen bestehen, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Verstärkungsadditiv 0,1 bis 50 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk, eines oder mehrerer in den Seitenketten teil- oder vollhalogenierten Di- und/oder Trialkylbenzole, verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zusätzlich 0,1 bis 50 Gewichtsteile eines Organosilans, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk, verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Verstärkungsadditiv 1,4-Bis-trichlormethyl-benzol verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Organosilan Bis-triäthoxy-silylpropyl-tetrasulfid verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukmischungen für Kraftfahrzeugreifen, technische Gummiwaren, Kabel und sonstige Erzeugnisse aus Gummi, die neben den bekannten Mischungsbestandteilen einen oder mehrere silikatische Füllstoffe, ggf. in Mischung mit Ruß, enthalten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt ist allgemein die Anwendung von Verstärkungsrußen in Kautschukmischungen. Bekannt ist auch der Einsatz von silikatischen Füllstoffen.

Die silikatischen Füllstoffe für Kautschukmischungen weisen eine völlig andere Oberflächenbeschaffenheit und Morphologie als die herkömmlichen Verstärkungsruße auf. Dadurch bedingt, ist auch der durch sie erreichbare Verstärkungseffekt im Vergleich zu den Rußen ebenfalls unterschiedlich. Insbesondere wirken aktive Kieselsäuren in der Schwefelvulkanisation stark vernetzungsvermindernd.

Deshalb wurde versucht, durch Zusatz von chemischen Substanzen zu den Ausgangsmischungen die Aktivität der silikatischen Füllstoffe zu verbessern. Die bisher besten Ergebnisse wurden hierbei mit Verstärkungsadditiven erreicht, die der Klasse der Organosilane angehören. Diese Silane sind dadurch gekennzeichnet, daß sie sowohl endständige hydrolysierbare Alkoxygruppen als auch endständige reaktive Amino-, Merkapto-, Epoxy- oder Vinylgruppen aufweisen. Diese Additive können den Ausgangsmischungen in reiner Form zugesetzt werden, jedoch sind die gleichmäßige Dosierung und Verteilung der Additive im Kautschukansatz problematisch. Deshalb wird versucht, durch vorherige Umsetzung der Organosilane mit Füllstoffanteilen, inerten Trägern oder Wachsen die homogene Verteilung in den Mischungen zu verbessern. Neben den relativ hohen Herstellungskosten der Additive entstehen zusätzliche Mehrkosten gegenüber konventionellen Rußmischungen dadurch, daß eine wesentliche Veränderung des Beschleunigersystems vorgenommen werden muß.

Sämtliche bisher bekannte Verstärkungsadditive auf Silan-Basis verursachen eine unerwünschte Verkürzung der Anvulkanisationszeit der Mischungen bei den üblichen Verarbeitungstemperaturen im Innenmischer, in Spritzaggregaten und am Kalandar. Durch diese Eigenschaften wird die Anwendbarkeit derartiger Verbindungen wesentlich eingeschränkt. Von allen bisher bekannt gewordenen Verstärkungsadditiven zeigt das Bis-triäthoxy-silylpropyl-tetrasulfid neben einer guten Verstärkerwirkung die geringste Verkürzung der Anvulkanisationszeit. Wie alle bisher als Verstärkungsadditive bekannten Organosilane, beeinflusst auch diese Verbindung nicht wesentlich das Reversionsverhalten von Vulkanisaten aus Naturkautschuk. Dadurch bedingt, kommt es z. B. bei der unvermeidlichen Übervulkanisation der Reifenlauffläche auf Naturkautschuk-Basis zu einer unerwünschten Verringerung der Abriebbeständigkeit.

Ziel der Erfindung

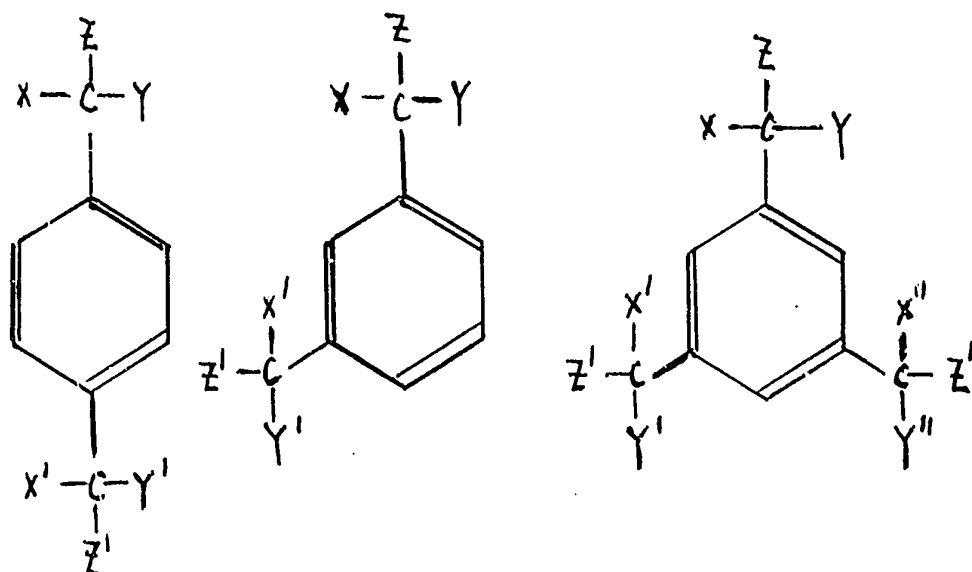
Ziel der Erfindung ist es, durch ein verbessertes Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukmischungen Fertigerzeugnisse mit verbesserten Gebrauchswerteigenschaften unter Verwendung von ökonomisch günstigeren Rohstoffen herzustellen, wobei ferner die Verarbeitungssicherheit zu erhöhen ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, daß durch ein geeignetes Verfahren eine wesentliche Verbesserung der Verstärkung von mit silikatischen Füllstoffen allein oder in Kombination mit Ruß gefüllten Kautschukmischungen sowie eine Verbesserung der Reversionsbeständigkeit und des Abriebverhaltens erreicht wird.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukmischungen, die aus mindestens einem Kautschuk, einem Vernetzungssystem, Verstärkungsadditiven, einem oder mehreren silikatischen Füllstoffen, ggf. in Mischung mit Ruß, und weiteren üblichen Kautschukhilfsstoffen besteht, gelöst, bei dem als Verstärkungsadditiv 0,1 bis 50 Gewichtsteile, bezogen

auf 100 Gewichtsteile Kautschuk, eines oder mehrerer in den Seitenketten teil- oder vollhalogenierten Di- und/oder Trialkylbenzole verwendet werden. Es ist möglich, zusätzlich 0,1 bis 50 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk, eines Organosilans zu verwenden. Als Verstärkungsadditiv kann erfindungsgemäß 1,4 Bis-trichlormethylbenzol verwendet werden. Als Organosilan kann Bis-triäthoxysilylpropyl-tetrasulfid verwendet werden. Erfindungsgemäß eignen sich aromatische Halogenverbindungen folgender Struktur:



X, X', X'' bedeuten Halogen
Y, Y', Y'', Z, Z', Z'' bedeuten Halogen, Wasserstoff oder Alkyl.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel erläutert werden. Entsprechend der Erfindung werden die Mischungen 3 und 4 hergestellt. Die Mischungen 1 und 2 dienen Vergleichszwecken.

Rezeptur der Mischungen	1	2	3	4
Naturkautschuk	65	65	65	65
1,4 cis Polybutadien	25	25	25	25
SBR-1500	10	10	10	10
HAF-Ruß	35	35	35	35
Kieselsäure, gefällt	16,5	16,5	16,5	16,5
Bis-triäthoxy-silylpropyl-tetrasulfid	—	1,5	—	1,5
1,4 Bis-trichlormethylbenzol	—	—	1,5	1,5
Stearinsäure	2	2	2	2
Paraffin	1,5	1,5	1,5	1,5
Erdölweichmacher	7,5	7,5	7,5	7,5
Zinkweiß	3	3	3	3
Phenyl-β-Naphthylamin	1	1	1	1
N-Phenyl-N'-cyklohexyl-p-phenylendiamin	1	1	1	1
Cyklohexyl-thiophthalimid	0,3	0,3	0,3	0,3
N-Cyklohexyl-2-benzothiazylsulfenamid	0,9	0,9	0,9	0,9
Schwefel	1,4	1,4	1,4	1,4
Diphenylguanidin	1	1	1	1

Die Mischungen wurden in üblicher Weise in einem Knetter hergestellt. Die Beschleuniger und der Schwefel wurden auf einer Walze nachgemischt. Von den Mischungen wurden in einer Presse Probekörper bei 147°C verschieden lange vulkanisiert und geprüft. In der folgenden Tabelle sind die für die Beurteilung der genannten Effekte wichtigsten Prüfwerte zusammengestellt.

Vulkanisation bei 147°C

VZ, min.	1			2			3			4		
	δ_{300} MPa	E %	A mm ³	δ_{300} MPa	E %	A mm ³	δ_{300} MPa	E %	A mm ³	δ_{300} MPa	E %	A mm ³
10	2,8	36		5,6	39		1,0	22		0,9	25	
20	5,7	39		7,0	42		3,0	33		3,7	36	
30	6,0	43		7,5	42		7,8	43		8,8	43	
45	5,6	39	88	7,2	44	65	7,8	43	62	9,2	44	67
60	5,2	37		7,0	42		7,8	43		9,2	43	
90	4,8	37		5,6	39		7,5	41		9,2	43	
120	4,1	33	—*	5,7	38	117	6,8	39	78	8,7	41	61
t ₂ (min./120°C)		33,0			30,8			48,8			59,2	

* Abrieb nicht prüfbar, da zu weich.

Zeichenerklärung:

 δ_{300} Spannungswert bei 300% Dehnung

E Rückprallelastizität

A Abrieb

t₂ Induktionsperiode

VZ Vulkanisationszeit

Die oben dargestellten Ergebnisse zeigen die Vorteile der erfindungsgemäßen Mischung Nr. 3 und 4 gegenüber der Vergleichsvariante Nr. 2. So zeigt insbesondere der geringe Abfall der Spannungswerte bei 300% Dehnung die wesentlich verbesserte Reversionsbeständigkeit. Die Verlängerung der Induktionsperiode beweist eindeutig eine bedeutende Verbesserung der Verarbeitungssicherheit. Ein Vergleich der Varianten 3 und 4 zeigt, daß in Mischungen, die 1,4 Bis-trichlormethyl-benzol enthalten, durch Zugabe von Bis-triäthoxy-silylpropyl-tetrasulfid ein deutlicher Verzögerungseffekt erreicht wird. Dies ist überraschend und steht im absoluten Gegensatz zum Verhalten von Mischungen, die die genannte Chlorverbindung nicht enthalten. Erfahrungsgemäß wirkt in diesem Falle das Organosilan im Sinne einer unerwünschten Verkürzung der Anvulkanisationsperiode. Betrachtet man die Abriebwerte der 120 min. bei 147°C vulkanisierten Proben im Vergleich zum Abriebwert der optimalen Heizstufe, so ist der wesentliche Vorteil der erfindungsgemäßen Varianten 3 und 4 sehr deutlich zu erkennen. Dies ist von entscheidender Bedeutung für die Abriebfestigkeit von Reifenlauf Flächen, da diese bei der Vulkanisation über den gesamten Vulkanisationszyklus an der heißen Form anliegen und eine Überheizung technologisch nicht zu vermeiden ist.