



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 242 047 A1

 4(51) C 08 J 3/24
 C 08 K 3/34
 C 08 K 5/17

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 J / 282 196 0 (22) 30.10.85 (44) 14.01.87

 (71) VEB Gummiwerke Thüringen, 5812 Waltershausen, Eisenacher Landstraße 70, DD
 (72) Gießmann, Konrad, Dipl.-Ing.; Merkmann, Gerhard, Dipl.-Chem.; Sourisseau, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.; Knoll, Herbert, Dr. Dipl.-Chem.; Borgmann, Siegfried, Dipl.-Chem., DD

(54) Vulkanisation von Kautschukmischungen

(57) Die Erfindung hat ein Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukmischungen zum Inhalt. Die Vulkanisation erfolgt von mit hochaktiven hellen Füllstoffen gefüllten Kautschukmischungen in Gegenwart von Molekularsieb/Amin-Addukten. Die mit Aminen beladenen Molekularsiebe wirken einerseits als Verstärkungsadditive und andererseits können sie als beschleunigende Substanz für die thermische Vulkanisation von Kautschukmischungen wirksam werden. Kautschukmischungen mit hochaktiven hellen Füllstoffen werden durch die Molekularsieb/Amin-Addukte in ihren Verarbeitungseigenschaften günstig beeinflusst. Die positive Einflußnahme der mit Aminen beladenen Molekularsiebe auf das Vulkanisationsverhalten der Kautschukmischungen sowie auf das physikalisch-mechanische Eigenschaftsbild der Vulkanisate ist hervorzuheben. Weiterhin ist durch den Einsatz von Molekularsieb/Amin-Addukten in mit hochaktiven hellen Füllstoffen gefüllten Kautschukmischungen die Möglichkeit gegeben, den Gehalt an Vulkanisationsbeschleunigern und/oder die Schwefeldosierung entscheidend herabzusetzen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukmischungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der Verwendung von hochaktiven hellen Füllstoffen als Mischungsingredienz im Zusatz von basischen Stoffen, vorzugsweise Amine als Molekularsieb/Amin-Addukte in einer auf aktive Amin-Substanz bezogene Dosierung von 0,1 bis 20,0, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Gewichtsteile auf 100,0 Gewichtsteile Kautschuk, eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit aromatischen Aminen beladene Molekularsiebe eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit aliphatischen Monoamine beladene Molekularsiebe eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit heterocyclischen Amine beladene Molekularsiebe eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit aliphatischen Polyamine beladene Molekularsiebe eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als adsorptionsfähige Trägermaterialien für basische Stoffe, vorzugsweise Amine, synthetische kristalline zeolithische Molekularsiebe, vorzugsweise kationenaustauschbare Formen von X- und Y-Molekularsiebe, verwendet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die mit Aminen beladenen Molekularsiebe als Verstärkungsadditive in einer Dosierung von 5,0 bis 50,0, vorzugsweise 10,0 bis 25,0 Gewichtsteile auf 100,0 Gewichtsteile Kautschuk, eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß durch den Einsatz von mit basischen Stoffen, vorzugsweise Amine, beladene Molekularsiebe die Beschleuniger- und/oder Schwefeldosierung um 10 bis 60%, vorzugsweise 30 bis 50%, herabgesetzt werden kann, ohne daß das vulkametrische sowie physikalisch-mechanische Eigenschaftsbild der Kautschukmischungen nennenswert verändert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Vulkanisation von Kautschukmischungen auf der Basis von Natur- und/oder Synthetikautschuk. Es handelt sich dabei um ein Verfahren unter Verwendung von aktiven, insbesondere hochaktiven hellen Füllstoffen, die basische Substanzen, vorzugsweise Amine, durch Adsorption oder über Verstärkungsadditive aufnehmen. Der Gehalt an Schwefel und beschleunigenden Mischungsingredienzen zur Erreichung einer optimalen Vulkanisation kann durch Blockierung der aktiven Zentren minimiert werden. Eine Reduzierung des Schwefelanteils in Kautschukmischungen verleiht den Vulkanisaten einen erhöhten Widerstand gegenüber Alterungserscheinungen. Durch die mit Aminen beladenen Molekularsiebe, die als Verstärkungsadditive in mit hochaktiven hellen Füllstoffen gefüllten Kautschukmischungen eingesetzt werden, kann das Eigenschaftsbild günstig beeinflusst werden. Das Verfahren kann in der Kautschukverarbeitenden Industrie bei der Herstellung von Gummierzeugnissen jeder Art angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, auf pyrogenem Wege hergestellte Kieselsäure als Füllstoff für Kautschukmischungen zu verwenden, deren Teilchenoberfläche mit basisch wirkenden Substanzen benetzt ist, um die sauer wirkenden freien OH-Gruppen am Silikatgerüst durch Neutralisation zu binden und somit den hochaktiven hellen Füllstoff für den Kautschuk verträglicher zu machen. Dieses bekannte Verfahren enthält jedoch keinerlei Hinweise für die Auswahl solcher basischer Verbindungen, die durch Umsetzung während der thermischen Vulkanisation zur Bildung von Vulkanisationsbeschleunigern befähigt sind. Weiterhin ist das Aufbringen der basischen Stoffe auf die Füllstoffe über Lösungen oder Vermischen der Komponenten bekannt. Die auf diese Verfahrensweise umsetzbaren basischen Zusatzstoffe sind auf wenige Aminverbindungen beschränkt, da Konsistenz- und Geruchsfragen aminische Verbindungen nur eine eingeschränkte Einsatzmöglichkeit in Kautschukmischungen zulassen.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, die Stoffgruppe der Amine in Form von Molekularsieb/Amin-Addukte als Verstärkungsadditiv sowie gleichzeitig auf Grund der vulkanisationsaktivierenden Wirkung als Zusatzbeschleuniger in Kautschukmischungen einzusetzen, um ihre synergistischen Effekte bei der thermischen Vulkanisation für technologische Probleme nutzbar zu machen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Basische Zusatzstoffe, vorzugsweise Amine, werden eine adsorptionsfähige Trägersubstanz aufgetragen und nach Einarbeitung in Kautschukmischungen als Verstärkungsadditiv sowie Vulkanisationsbeschleuniger verwendet. Als adsorptionsfähige Trägersubstanzen werden synthetische kristalline zeolithische Molekularsiebe eingesetzt. Amine unterschiedlicher chemischer Konstitution werden vom Molekularsieb differenziert stark ad- und desorbiert, so daß ein selektiver Einsatz von Molekularsieb, Amin-Addukten in Kautschukmischungen gegeben ist. Das mit Aminen beladene Molekularsieb reagiert als Verstärkungsadditiv chemisch über die füllstoffreaktiven Gruppen mit den endständigen OH-Gruppen der Kieselsäureoberfläche. Dadurch wird die

verstärkende Wirkung hochdisperser Kieselsäuren und silikatischer Füllstoffe mit der Polymermatrix erheblich gesteigert. Die basischen Molekularsieb/Amin-Addukte verhindern als Verstärkungsadditiv gleichzeitig die Bound-Rubber-Bildung, da die Adsorptionsfähigkeit der Amine gegenüber hochaktiven Füllstoffen gegenüber dem Kautschuk größer ist. Mit dem Einsatz von Molekularsieb/Amin-Addukten in mit hochaktiven hellen Füllstoffen gefüllten Kautschukmischungen läßt sich die Mischungsplastizität und damit die Verarbeitung im technologischen Prozeß günstig beeinflussen. Durch die Wirkung des Molekularsieb/Amin-Adduktes als Verstärkungsadditiv werden die aktiven Zentren des Kieselsäurefüllstoffes blockiert, so daß eine Adsorption der Vulkanisationsbeschleuniger weitestgehend vermieden werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, den Gehalt an beschleunigenden Stoffen um 10 bis 50 % herabzusetzen, ohne daß hierdurch ein nennenswerter Einfluß auf das physikalisch-mechanische Eigenschaftsbild des Vulkanisates genommen wird.

Die mit Aminen beladenen Molekularsiebe können gemäß der Erfindung in Gummiwerkstoffen eingesetzt werden, die Natur- und/oder Synthese-Kautschuk als Elastomerbasis haben.

Ausführungsbeispiele

— Testrezeptur

	Mischungsvarianten				
	A	B	C	D	E
Styrol-Butadien-Copolymerisat	100,0 Gew.-teile				
Hochaktive Kieselsäure	50,0 Gew.-teile	50,0 ^x	50,0 ^x	40,0	40,0
Erdölweichmacher	10,0 Gew.-teile				
Stearinsäure	2,0 Gew.-teile				
Zinkoxid	5,0 Gew.-teile				
Schwefel	2,5 Gew.-teile				
2,2-Dibenzothiazyl-disulfid	3,0 Gew.-teile		1,5	3,0	1,5
Molekularsieb/Amin-Addukt	—	—	—	10,0 ^Δ	10,0 ^Δ

x mit 2,5 phr aktive Amin-Substanz beladen (Diethyltriämin)

Δ mit 2,5 phr aktive Amin-Substanz beladen (Diethyltriämin) — Beladungsgrad des Molekularsiebes mit Amin: 25 Gew.-%

An diesen Kautschukmischungen wurden folgende Kennwerte erzielt:

Variante		
Kennwert	DH	DE
A	1750	18
B	1520	16
C	1550	17
D	1310	14
E	1330	15

— Rheologisch-vulkametrische Kennwerte

Der Einfluß des Molekularsieb/Amin-Adduktes auf das Vulkanisationsverhalten wird aus Vernetzungsisothermen (Rheogramm) bis 150°C Prüftemperatur ermittelt.

Variante					
Kennwert	t ₂	t ₉₀	M _L	M _{HR}	N
A	8,4	46	22	60	38
B	7,7	41	20	62	42
C	8,2	45	21	59	37
D	5,8	27	17	68	51
E	6,0	28	17	66	49

— Physikalisch-mechanische Kennwerte

Folgende physikalisch-mechanische Kennwerte wurden am Vulkanisat erzielt:

Variante									
Kennwert	Temperatur °C	Vulk.-zeit t	M 300	F	D	bl. D	H	E	W
A	150	50	4,9	10,2	654	34	63	20	10,2
B	150	45	6,8	11,4	596	29	65	24	12,3
C	150	45	5,2	11,1	627	32	61	21	10,4
D	150	30	11,1	14,8	467	21	68	25	13,5
E	150	30	10,9	14,9	478	23	67	25	13,9