



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 266 578 A1

4(51) C 08 J 3/00

C 08 L 9/06

C 08 K 3/34

C 08 K 9/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 J / 310 572 5	(22)	17.12.87	(44)	05.04.89
(71)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld, 4400, DD				
(72)	Knoll, Herbert, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Harnis, Uwe, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Borgmann, Siegfried, Dipl.-Chem.; Knop, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Merkmann, Gerhard, Dipl.-Chem.; Gießmann, Konrad, Dipl.-Ing.; Hölzel, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Kautschukschüttungen				

(55) Kautschukschüttungen, SiO_2 -Verbindungen, elementare oder oxidische Stoffe, Dosierung, kieselensäurehaltige Anteile

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Kautschukschüttungen, welche zur Weiterverarbeitung in technische Gummiartikel dienen. Dabei werden die Kautschukkrümel mit einer SiO_2 -haltigen Verbindung der Körnung 20 bis 200 μm behandelt, wobei das Massenverhältnis Kautschuk: SiO_2 -Verbindung 200–10:1 beträgt. Die SiO_2 -haltigen Verbindungen enthalten elementare oder oxidische Stoffe. Diese können mit hydrophoben Mitteln behandelt sein.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Kautschukschüttungen für die Herstellung von technischen Gummiartikeln durch eine Oberflächenbehandlung von Kautschukkrümeln, **gekennzeichnet dadurch**, daß Kautschukkrümel mit SiO_2 -haltigen Verbindungen der Körnung 20 bis $200\ \mu\text{m}$, welche C, Al, Fe, Ti, Mo, V und/oder andere anorganische Stoffe in elementarer und/oder oxidischer Form enthalten können, behandelt werden, wobei ein Masseverhältnis Kautschuk/ SiO_2 -haltiger Verbindung von 200 bis 10:1 eingehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die SiO_2 -haltigen Verbindungen mit hydrophoben Stoffen, wie z. B. Ölen, Fettsäuren oder Silikonem zusätzlich behandelt worden sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Kautschukschüttungen für die Weiterverarbeitung zu technischen Gummiartikeln.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Gummiartikel der verschiedensten Anwendungszwecke aus Natur- oder Synthesekautschukmischungen einschließlich Ingredienzien, verschiedener Wirkung herzustellen. Dabei ist die Herstellung der Kautschukmischung, im besonderen die Homogenisierung der Ingredienzien technisch aufwendig und muß oftmals in mehreren Stufen durchgeführt werden, so daß kontinuierliche Verfahren problematisch sind, i. B. durch die Blockform der Kautschukballen. Zur Herstellung geeigneter rieselfähiger Kautschuke wurden verschiedene Verfahrensweisen vorgeschlagen. So entstehen nach der Lehre der DE-OS 2214121 rieselfähige Kautschukkrümel, wenn als Trennmittel hydrophile Stoffe, z. B. Oxalkylate oder Alkylamine eingesetzt werden.

Bekannt ist auch eine Fällung des Kautschuks mit Kieselsäuren bestimmter spezifischer Eigenschaften nach den Lehren der DE-OS 1148067, 1204404, 1204405, 1215918 und 1297558.

Auch Flockungen von Aluminium- und Eisenhydroxiden wurden als Trennmittel für Kautschukkrümel vorgeschlagen.

Schließlich sollen nach der Lehre der DD-PS 222602 rieselfähige Kautschuke dadurch entstehen, daß die Kautschuke nach der Trockenstufe oder der Granulierung oberflächlich mit Gummimehl behandelt werden.

Weitere wirksame Trennmittel sind Ruß und Zinkoxid. Alle vorgeschlagenen Verfahren haben verschiedene Nachteile. Ruß als Trennmittel ist infolge der Verschmutzung der Dosier- und Fördereinrichtungen ungeeignet. Kieselsäuren müssen zur Erreichung eines spezifischen Habitus nach komplizierten Verfahren hergestellt werden, und zudem sind hohe Zusetzungen erforderlich. Metalloxide (Zink-, Aluminium-) sind teuer und können zudem höheren Veredlungen zugeführt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine Verbesserung der Verarbeitungsfähigkeit von Kautschukkrümeln, einschließlich der Schaffung günstiger Mischungsbedingungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Erzeugung rieselfähigen Kautschuks durch oberflächliche Behandlung mit solchen kostengünstigen Stoffen zu entwickeln, die bei der Vulkanisation als Füllstoff Verwendung finden können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Kautschukkrümel mit SiO_2 -haltigen Verbindungen, die C, Al, Ti, Fe, Mo, V und/oder andere anorganische Stoffe in elementarer und/oder oxidischer Form enthalten können, der Körnung (20– $200\ \mu\text{m}$) behandelt werden, wobei ein Masseverhältnis Kautschuk/ SiO_2 -Verbindung von (200–10 : 1) eingehalten wird. Unter SiO_2 -haltigen Verbindungen und Gemischen werden Schlacken (Silikatschlacken, Phosphorschlacken, Titanschlacken), Kontaktmassen (Vanadinkontaktmasse), Aschen (Graphitasche, Kraftwerksasche) und Stäube (Korobonstäube) verstanden. Für die Herstellung des lager- und rieselfähigen Kautschuks werden dem Kautschuk (unabhängig von seiner Herkunft) siliziumdioxidhaltige Pulver verschiedener Herkunft, die zusätzlich noch mit hydrophoben Stoffen, wie z. B. Ölen, Fettsäuren oder Siliconen behandelt werden können, an den technologisch günstigen Stellen des Herstellungsprozesses (z. B. nach der Trocknungsstufe bei traditionellen Verfahren oder bei Granulierverfahren am Spritzkopf des Granulators) zugesetzt. Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich folgende Vorteile:

- Optimale Dosierung und Proportionierung der rieselfähigen Kautschukkrümel
 - Erhöhung des kieselensäurehaltigen Anteiles in der Kautschukmischung
 - Verbesserung des Verarbeitungs- und Vulkanisationsverhaltens der Kautschukmischung
 - Verbesserung der Gebrauchswerteigenschaften der Gummierwerkstoffe (z. B. dynamische Belastbarkeit).
- Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Nach dem SBR-Verfahren hergestellte Kautschukkrümel werden in einem Wirbelmischer mit Phosphorschlackenpulver versetzt, wobei die eingetragene Schlackenmenge etwa 5% betrug. Die erhaltene Mischung wird in Papiersäcke mit PE-Einlage verpackt. Die nachfolgende Vulkanisation führte zu einer Verbesserung des Verarbeitungs- und Vulkanisationsverhalten (z. B. An- und Ausvulkanisationszeit, Vernetzungsdichte, Reaktionsgeschwindigkeit) (Tabelle 1) und der spezifischen Eigenschaften der Vulkanisate, wie Dehnung, Shorehärte, Zugfestigkeit und Weiterreißwiderstand (Tabelle 2).

Tabelle 1: Verarbeitungs- und Vulkanisationsverhalten

SBR-Kautschuk ohne Behandlung

Gewichts- teile Kieselsäure pro 100 Teile Kautschuk	t ₂ - Zeit min	t ₉₀ - Zeit min	Rheometerprüfung bei 150 °C				Mooneyprüfung	
			M _L RE	M _{HR} RE	N RE	kc min	M _{L1+4} bei 100 °C ME	t ₅ -Zeit bei 120 °C min
0	6,4	25,4	16	63	47	0,221	43	27,4
15	5,4	28,1	19	60	41	0,230	51	23,3
30	4,5	34,6	23	58	35	0,302	65	19,1
45	2,9	43,8	25	54	29	0,374	78	12,6

SBR-Kautschuk nach Behandlung mit Phosphorschlacke (5%)

Gewichts- teile Kieselsäure pro 100 Teile Kautschuk	t ₂ - Zeit min	t ₉₀ - Zeit min	Rheometerprüfung bei 150 °C				Mooneyprüfung	
			M _L RE	M _{HR} RE	N RE	kc min	M _{L1+4} bei 100 °C ME	t ₅ -Zeit bei 120 °C min
0	7,6	21,1	16	67	51	0,252	36	35,8
15	6,9	25,3	20	66	46	0,278	45	29,7
30	5,8	29,8	21	60	39	0,344	58	23,4
45	5,0	38,1	21	55	34	0,408	69	18,3
60	4,4	47,6	23	49	26	0,424	76	13,1

Tabelle 2: Physikalisch-mechanische Eigenschaftswerte

SBR-Kautschuk ohne Behandlung

Gewichtsteile Kieselsäure pro 100 Teile Kautschuk	T °C	t min	F MPa	D %	H Sh A	W N/mm
0	150	25	2,8	231	41	2,1
15	150	30	4,4	335	56	3,7
30	150	35	5,6	357	64	4,0
45	150	45	6,8	384	75	3,5

SBR-Kautschuk nach Behandlung mit Phosphorschlacke (5%)

Gewichtsteile Kieselsäure pro 100 Teile Kautschuk	T °C	t min	F MPa	D %	H Sh A	W N/mm
0	150	20	3,8	296	45	3,4
15	150	25	4,8	351	59	6,8
30	150	30	6,4	367	65	9,1
45	150	40	7,7	401	75	10,8
60	150	50	8,1	415	78	10,0

Beispiel 2

SBR-Granulate verschiedener Partikelgröße (1–10 mm) werden in einem Wirbelbett mit Phosphorschlacke (5%) versetzt, die 50% Stearinsäure enthält, und anschließend in PE-Säcke verpackt. Die Vorteile der sehr guten Dosierungs- und Portionierungseigenschaften der rieselfähigen Kautschukkrümel, wie das gute Verarbeitungs- und Vulkanisationsverhalten der Kautschukmischung bleiben wie beim Beispiel 1 erhalten. Durch den Einsatz eines Phosphorschlacke/Stearinsäure-Adduktes bei der Herstellung des rieselfähigen Kautschukes wird dazu eine Verbesserung der Verteilung der Kieselsäure in der Kautschukmischung mit einer Erhöhung der Zugfestigkeit und des Weiterreißwiderstandes erreicht (Tabelle 3). Eine weitere Dosierung von Stearinsäure in der Rezepturgestaltung bei Gummiwerkstoffen braucht nicht berücksichtigt werden. Durch den

Einsatz des Phosphorschlacke/Stearinsäure-Adduktes ist eine Verringerung der Stearinsäure-Menge möglich, da die sonst gemäß Rezeptur erforderliche Überdosierung zum Ausgleich der Verluste infolge ungenügender Homogenisierung nicht erforderlich ist.

Tabelle 2: Physikalisch-mechanische Eigenschaftswerte

Gewichtsteile Kieselsäure pro 100 Teile Kautschuk	Variante SBR-Kautschuk	T °C	t min	F MPa	D %	H Sh A	W N/mm
30	ohne Behandlung	150	35	5,6	357	64	4,0
30	nach Behandlung mit Phosphorschlacke (5%)	150	30	6,4	367	65	9,1
30	nach Behandlung mit einem Phosphorschlacke/ Stearinsäure-Addukt (50/50) (5%)	150	30	10,2	441	65	12,3