



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 251 765 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 / 292 427 6

(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.; Harms, Uwe, 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.; John, Claus-Gottfried, Dipl.-Chem.; Ehrhardt, Dieter, Dipl.-Chem., DD

(54) Verbessertes Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukmischungen

(57) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukmischungen im Temperaturbereich von 130°C bis 250°C, bei dem Schichtsilikat/Rhodanin (2-Thioxo-4-thiozolidinon)-Addukte und/oder Addukte von Rhodaninderivaten in Mengen von 0,1 bis 15 Ma.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Kautschukmischung, eingesetzt werden. Dabei wird eine Verbesserung der Wärme-, Wetter- und Ozonalterungsbeständigkeit bei gleichzeitiger Verbesserung der Eigenschaftskennwerte der Gummiwerkstoffe, der Scorchbeständigkeit und des Vulkanisationsverhaltens der Mischung erreicht.

Erfindungsanspruch:

1. Verbessertes Verfahren zur thermischen Vulkanisation von Mischungen auf der Basis natürlicher und/oder synthetischer Elastomere, verschiedenartiger Füllstoffe, Weichmacher, Schwefel, Beschleuniger, Alterungsschutzmittel und anderer üblicher Mischungsingredienzien im Temperaturbereich zwischen 130°C und 250°C zur Herstellung von Gummierzeugnissen mit erhöhter Wärme-, Wetter- und Ozonalterungsbeständigkeit bei gleichbleibenden und verbesserten Eigenschaftskennwerten der Gummiwerkstoffe und des Vulkanisationsverhaltens der Mischungen, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Vulkanisationsmischung 0,1 bis 15 Ma.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung, Schichtsilikat/Rhodanin-Addukte und/oder Addukte von Rhodaninderivaten zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß 0,1 bis 5 Ma.-% Natriummagadiit/Rhodanin-Addukt und/oder Addukte von Rhodaninderivaten zugesetzt werden.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß in der Vulkanisationsmischung als Schichtsilikat/Rhodanin-Addukte und/oder Addukte von Rhodaninderivaten solche zugesetzt werden, die sich aus 40 bis 90 Ma.-% Schichtsilikat/und 10 bis 60 Ma.-% Rhodanin und/oder Rhodaninderivaten zusammensetzen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Vulkanisation von Kautschukmischungen in der Gummiindustrie zur Herstellung von wetter- und ozonalterungsbeständigen Gummierzeugnissen auf Basis von Natur- und/oder Synthesekautschuk.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus dem SU-UHS 116277 ist bekannt, daß 2-Thioxo-4-thiozolidinon (Rhodanin) als alleiniger Primärbeschleuniger für synthetischen Kautschuk mit hoher Dosierung eingesetzt werden kann. Dabei wird eine verbesserte Wärmealterungsbeständigkeit in bezug auf die Eigenschaftswerte Festigkeit und Bruchdehnung der Vulkanisate erzielt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die lange Vulkanisationszeit und die hohe Dosierung des Beschleunigers. Des weiteren wird bei diesem Verfahren kein Effekt bei der Wetter- und Ozonalterungsbeständigkeit erzielt. Das Verfahren kann darüberhinaus nur bei der Vulkanisation von synthetischem Kautschuk angewendet werden und es eignet sich nicht für natürlichen Kautschuk. In der DD-PS 114419 werden mit 2-Mercaptoimidazolin (Rhodanin S 62) beladene Molekularsiebe als Spezialbeschleuniger für Chloroprenkautschuk zur Verbesserung der Scorchbeständigkeit der Kautschukmischungen verwendet. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß keine Verbesserung der Eigenschaftswerte der Vulkanisate, wie z. B. die Alterungsbeständigkeit, erreicht werden. Besonders nachteilig ist dabei auch die erwiesenermaßen karzinogene Wirkung des Rhodamin S 62. Ferner wird vorgeschlagen, das Rhodanin als Molekularsieb/Rhodanin-Addukt einzusetzen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung eines Verfahrens zur Vulkanisation von Mischungen auf der Basis von natürlichen und/oder synthetischen Elastomeren (wie z. B. SBR und CR), mit dem Gummiwerkstoffe von erhöhter Wetter- und Ozonalterungsbeständigkeit erhalten werden sollen, bei gleichzeitiger Verbesserung der physikalisch-mechanischen Eigenschaftswerte, das Vorteile gegenüber den bisherigen Verfahren bezüglich Vulkanisationszeit, Dosierung, Toxizität und Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten hinsichtlich modifizierter Vulkanisationssysteme besitzen soll.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß bei der thermischen Vulkanisation von Kautschukmischungen auf der Basis von Natur- und/oder Synthesekautschuk, verschiedenartigen Füllstoffen, Weichmachern, Beschleunigern, Schwefel, Alterungsschutzmitteln und anderen üblichen Mischungsingredienzien im Temperaturbereich zwischen 130°C und 250°C durch den Einsatz von Schichtsilikat/Rhodanin (2-Thioxo-4-thiozolidinon)-Addukten eine erhebliche Verbesserung der Wetter- und Ozonalterungsbeständigkeit der Gummiwerkstoffe bei gleichzeitiger Verbesserung der physikalisch-mechanischen Eigenschaftswerte und des Vulkanisationsverhaltens der Kautschukmischungen erreicht wird. Schichtsilikate sind bekanntlich Polysilikate der allgemeinen Formel $M_2O \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ 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 System $M_2O \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. Bekannt sind z. B.: $Na_2O \cdot 8SiO_2 \cdot nH_2O$, $Na_2O \cdot 12,5SiO_2 \cdot 20H_2O$ und $Na_2O \cdot (21-29)SiO_2 \cdot (12-14)H_2O$, die durch Trocknen entwässert werden. Nach der Synthese erfolgt die Abtrennung der wasserunlöslichen Schichtsilikate aus der Suspension durch Filtration oder Zentrifugation. Natriummagadiit hat z. B. die Formel $Na_2O \cdot 14SiO_2 \cdot 9H_2O$ und wird durch Trocknen entwässert. Erfindungsgemäß ist Natriummagadiit geeignet, welches mit 10 bis 60 Ma.-% Rhodanin beladen ist. Es zeigte sich, daß die Verbesserungen der Eigenschaftswerte der Gummiwerkstoffe besonders dann erreicht werden, wenn das erfindungsgemäße Vulkanisationsverfahren so durchgeführt wird, daß bei natürlichen und/oder synthetischen Kautschukmischungen, wie z. B. NR, SBR, NBR, IIR, BPDM, und bei Kautschukmischungen auf CR-Basis 0,1 bis 15 Ma.-% der Schichtsilikat/Rhodanin-Addukte bezogen auf die Gesamtmenge der Vulkanisationsmischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden 0,1 bis 5 Ma.-% eingesetzt.

Von außerordentlichem Vorteil ist dabei, daß mit einer geringeren Dosierung eine kürzere Vulkanisationszeit mit einer verbesserten Masse/Zeit-Ausbeute erreicht werden kann.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichten qualitativen Kennwerte der Vulkanisate, wie z. B. Initialdehnung, Rißtiefe und Rißanzahl bei der natürlichen oder künstlichen Bewetterung, Spannungswerte, Härte, Zugfestigkeit, Weiterreißwiderstand, Druckverformungsrest, lagen überraschenderweise erheblich günstiger als bei den Vulkanisaten, die mit Sulfenamid oder Rhodamin S 62 erhalten wurden. Beim Einsatz von Schichtsilikat/Rhodanin-Addukten wurde darüber hinaus eine Verlängerung der Anvulkanisationszeit und eine Verkürzung der Ausvulkanisationszeit beobachtet.

Dies führt zu einer verbesserten Scorchbeständigkeit, erhöhten Lagerbeständigkeit und Verarbeitungssicherheit der Kautschukmischungen sowie zu einem Anstieg der Masse/Zeit/Ausbeute und wirkt aktivierend auf ansonsten trägen Vulkanisationssystemen. Die nachfolgenden Beispiele sollen die erfindungsgemäße Verfahrensweise erläutern, ohne sie damit einzuschränken.

Ausführungsbeispiele

Die Kautschukmischungen werden in einem Laborinnenmischer des Typs GK 4 N nach einer einheitlichen Mischvorschrift hergestellt. Die Kennwerte werden nach gültigen TGL-Vorschriften ermittelt und bewertet.

Beispiel 1

Testrezeptur	nicht erfindungsgemäße Mischungen		erfindungsgemäße Mischung
Mischung	1	2	3
Konzentration	Teile	Teile	Teile
SBR-Elastomer	100,00	100,00	100,00
PKF-Ruß	50,00	50,00	50,00
naphthenischer Weichmacher	0,50	0,50	0,50
Stearinsäure	1,00	1,00	1,00
Zinkoxid	5,00	5,00	5,00
Schwefel	1,50	1,50	1,50
N-Cyclohexyl-2-benzothionylsulfenamid	2,00	0,00	0,50
Rhodanin	0,00	2,00	0,00
Na-Magadiit/Rhodanin-Addukt (Beladungsgrad 20 Ma.-%)	0,00	0,00	2,50

Eigenschaften der Mischungen und Eigenschaftskennwerte der Vulkanisate auf SBR-Basis:

1. Vulkanisationsverhalten bei 150 °C	1	2	3
Anvulkanisationszeit t_2 -Zeit (min)	7,2	16,5	3,1
Ausvulkanisationszeit t_{90} -Zeit (min)	22	55	16,5
Vernetzungsdichte $M_{HR}-M_L$	68	12	75
2. Eigenschaftskennwerte	1	2	3
Vulkanisationszeit bei 150 °C (min)	35	35	25
Spannungswert bei 100%iger Dehnung (MPa)	2,4	nicht auswertbar	4,5
Spannungswert bei 300%iger Dehnung (MPa)	12,1	nicht auswertbar	16,4
Zugfestigkeit (MPa)	13,3	nicht auswertbar	16,9
Bruchdehnung (%)	370	nicht auswertbar	379
Vulkanisathärte (ShA)	62	nicht auswertbar	70
Weiterreißwiderstand ($N \cdot m^{-1}$)	8,4	nicht auswertbar	13,2
Druckverformungsrest (%) (72 h, Raumtemperatur)	8,0	nicht auswertbar	7,1

3. Ozonalterungsverhalten	1		2		3	
Rißanzahl A	A	T	A	T	A	T
Rißtiefe T						
Initialdehnung (%)	10		nicht auswertbar		20	
Zone 1	1	1	nicht auswertbar		0	0
Zone 2	3	3	nicht auswertbar		2	1
Zone 3	4	4	nicht auswertbar		2	2
Zone 4	4	4	nicht auswertbar		2	2
Zone 5	4	4	nicht auswertbar		3	3

Prüfbedingungen: nach TGL 24 418

Prüfkörper: Hohlzylinder

Ozonkonzentration: 100 ppm

Temperatur: 50 °C

Die Ergebnisse zeigen bei wichtigen Kennwerten die verbesserten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kautschukmischung gegenüber den nicht erfindungsgemäßen Kautschukmischungen auf SBR-Basis.

Beispiel 2

Testrezeptur	nicht erfindungsgemäße Mischungen		erfindungsgemäße Mischungen	
Mischung	4	5	6	7
Konzentration	Teile	Teile	Teile	Teile
CR-Elastomer	100,00	100,00	100,00	100,00
SRF-Ruß	40,00	40,00	40,00	40,00
naphthenischer Weichmacher	10,00	10,00	10,00	10,00
Stearinsäure	1,50	1,50	1,50	1,50
Zinkoxid	5,00	5,00	5,00	5,00
Magnesiumoxid	4,00	4,00	4,00	4,00
Rhodamin S 62	1,00	0,00	0,00	0,00
Rhodanin	0,00	0,50	0,00	0,00
Na-Magadiit/Rhodanin-Addukt (Beladungsgrad: 20 Ma.-%)	0,00	0,00	2,50	0,00
Na-Magadiit/Methylrhodanin-Addukt (Beladungsgrad 20 Ma.-%)	0,00	0,00	0,00	2,50

Eigenschaften der Mischungen und Eigenschaftskennwerte der Vulkanisate auf CR-Basis

1. Vulkanisationsverhalten bei 150 °C	4	5	6	7
Anvulkanisationszeit t_2 -Zeit (min)	2,3	2,7	3,3	3,4
Ausvulkanisationszeit t_{90} -Zeit (min)	36	42	33	33
Vernetzungsdichte $M_{HR}-M_L$ (RE)	64	62	69	68
Vulkanisationsgeschwindigkeit (RE.m ⁻¹)	2,4	1,5	2,0	1,7

2. Eigenschafts- kennwerte	4		5		6		7	
Vulkanisationszeit bei 150 °C (min)	35		30		25		25	
Spannungswert bei 100%iger Dehnung (MPa)	3,0		3,3		4,1		4,0	
Zugfestigkeit MPa	10,9		11,9		13,4		13,6	
Bruchdehnung (%)	276		300		331		328	
Vulkanisathärte (ShA)	64		63		71		68	
Weiterreißwider- stand (N · mm ⁻¹)	5,1		5,4		6,5		6,0	
Druckverformungs- rest (%) (72 h, Raum- temperatur)	9,9		9,0		8,7		8,8	
3. Ozonalterungsverhalten	A		A		A		A	
Rißanzahl A	A		A		A		A	
Rißtiefe T	T		T		T		T	
Initialdehnung (%)	13		15		20		19	
Zone 1	0	0	0	0	0	0	0	0
Zone 2	3	2	2	3	2	1	2	1
Zone 3	4	2	3	2	2	1	2	1
Zone 4	4	3	3	2	3	2	3	2
Zone 5	4	3	3	2	3	2	3	2

Prüfbedingungen: wie Beispiel 1

Die Ergebnisse zeigen ebenfalls bei wichtigen Kennwerten die verbesserten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen gegenüber den nicht erfindungsgemäßen Kautschukmischungen auf CR-Basis.