



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **224 322 A1**4(51) **C 08 C 19/00**
C 08 C 4/00
C 08 J 3/24**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 C / 262 278 6	(22)	25.04.84	(44)	03.07.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

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

(54) Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukmischungen

(57) Die Erfindung hat ein Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukmischungen zum Inhalt. Sie umfaßt die thermische Vulkanisation von Kautschukmischungen auf der Basis von Natur- und/oder Synthesekautschuk unter Zusatz von natürlichen und/oder synthetischen Harzen. Dabei wird eine Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften, des Vulkanisationsverhaltens der Kautschukmischungen sowie des physikalisch-mechanischen Eigenschaftsbildes der Vulkanisate erzielt. Der Einsatz von Zeolith/Amin-Addukte bewirkt in einer hellfarbenen harzhaltigen Kautschukmischung einen bedeutenden vulkanisationsaktivierenden Einfluß. Auch in einer rußgefüllten harzhaltigen Kautschukmischung auf SBR-Elastomerbasis wird das Vulkanisationsverhalten sowie das physikalisch-mechanische Eigenschaftsbild in Gegenwart eines Zeolith/Amin-Adduktes verbessert.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukmischungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Vulkanisation von Kautschukmischungen auf der Basis von Natur- und/oder Synthesekautschuk. Es handelt sich dabei um ein Verfahren, bei denen die Vulkanisation unter Zusatz von natürlichen und/oder synthetischen Harzen vorgenommen wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß in Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukmischungen auf der Basis von Natur- und/oder Synthesekautschuk mit Aminen beladene Molekularsiebe ("CLMS") eingesetzt werden, die die Aufgabe besitzen, als basischer Vulkanisationsbeschleuniger zu wirken und den Erzeugnissen bestimmte Qualitätsmerkmale zu verleihen. In der Literatur sind dazu zahlreiche Varianten beschrieben.

Diese Verfahren beziehen sich jedoch sämtlich auf die Vulkanisation von Kautschukmischungen, die keine Anteile an Harz enthalten.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung eines Verfahrens zur thermischen Vulkanisation von Kautschukmischungen in Gegenwart von Harzen, bei dem eine Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften, des Vulkanisationsverhaltens der Kautschukmischungen sowie des physikalisch-mechanischen Eigen-

schaftsbildes der Vulkanisate erreicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur thermischen Vulkanisation von Kautschukmischungen auf der Basis von Natur- und/oder Synthesekautschuk in Gegenwart von Harzen zu entwickeln, das Verbesserungen der Verarbeitungseigenschaften, des Vulkanisationsverhaltens der Kautschukmischungen sowie der physikalisch-mechanischen Eigenschaftswerte der Vulkanisation aufweist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Kautschukmischung natürliche und/oder synthetische Harze, verschiedenartige Füllstoffe, Weichmacher, Beschleuniger und andere üblichen Mischungsbestandteile ein oder mehrere Zeolith/Amin-Addukte mit einem Masse-Anteil von 0,1 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Kautschukmischung und 10 bis 100 Gew.-% bezogen auf den Anteil an Harz zugesetzt werden. Die Zeolith/Amin-Addukte enthalten 75 bis 95 Gew.-% Zeolith und 5 bis 25 Gew.-% Amin. Die Zeolithe sind insbesondere vom Typ A, X, Y und Mordenit. Als Amine werden die aliphatischen Mono- und Polyamine, die aromatischen Mono-Polyamine sowie die heterocyclischen Amine verwendet.

Es wurde gefunden, daß Kautschukmischungen, in denen durch einen Zeolith/Amin-Addukt-Zusatz eine gegenüber den bisherigen Rezepturen wesentliche erhöhte Menge an Harz, z.B. 5 bis 20 Gew.-% zugesetzt werden konnte, eine Verbesserung physikalisch-mechanischer Eigenschaftswerte der Vulkanisate (z.B. Weiterreißwiderstand), des Vulkanisationsverhaltens zeigten, was sich bisher auch mit erhöhtem Zusatz von Beschleunigern und/oder Schwefel als problematisch erwies. Von außerordentlicher Bedeutung ist weiterhin, daß mit einer geringen Dosierung der Zeolith/Amin-Addukte in hellfarbigen Kautschukmischungen unter Verwendung von hochaktiven Füllstoffen, wie z.B. Kieselsäure K 60S, eine kürzere Vulkanisationszeit mit einer verbesserten Masse/Zeit-Ausbeute sowie eine Verbesserung der Vulkanisationseigenschaften erreicht werden kann.

Es zeigt sich, daß diese Verbesserungen erreicht werden können bei Kautschukmischungen auf der Elastomerbasis von natürlichen und/oder synthetischen Kautschuktypen, wie z.B. NR, SBR, JJR, EPDM, sowie unter Verwendung natürlicher und/oder künstlicher Harze, wie z.B. Kolophonium, Cumaronharz, L2-Harz, und hellen hochaktiven Füllstoffen.

Nachfolgend erläutern Ausführungsbeispiele die erfindungsgemäße Verfahrensweise, ohne sie einzuschränken.

Ausführungsbeispiele:

Die Kautschukmischungen werden in einem Laborinnenmischer des Typs GK 4 N nach einer einheitlichen Mischvorschrift hergestellt. Das vulkametrisch-rheologische Verhalten der Mischungen wurde durch Aufnahme von Vernetzungsisothermen am Rheometer ermittelt und die physikalisch-mechanischen Kennwerte der Vulkanisate wurden nach gültigen TGL-Vorschriften ermittelt und bewertet.

Beispiel 1:

Werkstoff-Nr.	1	2	3
NR-Elastomer	: 100,00 Teile		
Kieselsäure K 603	: 40,00 "		
Erdölweichmacher	: 10,00 "		
Stearinsäure	: 1,00 "		
Zinkoxid	: 5,00 "		
Schwefel	: 2,50 "		
N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid	: 1,50 "		
Kolophonium	: -	5,00	5,00
Zeolith/Amin-Addukt	: -	-	1,00 (1)

(1) bezogen auf aktive Aminosubstanz; Amin: Propylendiamin

- Prüfergebnisse:

. Vulkanisationsverhalten bei 150°C:

Werkstoff-Nr.	1	2	3
Anvulkanisationszeit t_2 min	2,3	4,0	2,0
Ausvulkanisationszeit t_{90} min	8,1	10,8	6,2
(bei 90%iger Vernetzung)			
Vulkanisations- geschwindigkeit RE.min ⁻¹	12,8	6,6	18,3
Vernetzungsdichte N RE	40	41	53
Aktivierungs- energie Ea kJ . mol ⁻¹	59	75	48

. physikalisch-mechanische Eigenschaftswerte bei 150°C

Werkstoff-Nr.	1	2	3
optimale Vulkanisations- zeit t min	10	15	10
Spannungswert bei 300%iger Dehnung MPa	3,9	3,2	4,8
Zugfestigkeit MPa	11,1	10,0	14,1
Vulkanisationshärte Sh-A	50	46	54
Weiterreißwiderstand N.min ⁻¹	5,9	6,8	20,6

Im Ergebnis des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die qualitativen Merkmale der Kautschukmischung und dessen Vulkanisate deutlich verbessert. Die Zeolith/Amin-Addukte bewirken in einer hellfarbigen harzhaltigen Kautschukmischung einen bedeutenden vulkanisationsaktivierenden Einfluß aus, was sich in einer Verkürzung der An- und Ausvulkanisationszeit, Erhöhung der Vulkanisationsgeschwindigkeit, verbunden mit einem erhöhten Vernetzungsgrad, sowie in der Erniedrigung der Aktivierungsenergie zeigt. Ebenso werden wesentliche Kennwerte der Vulkanisate, wie z.B. Spannungswert, Zugfestigkeit, Vulkanisathärte und Weiterreißwiderstand, erheblich verbessert.

Beispiel 2:

Werkstoff Nr.	1	2	3
Styrol-Butadien-Copolymerisat	: 100,00		
Ruß	: 40,00		
Erdölweichmacher	: 10,00		
Stearinsäure	: 1,00		
Zinkoxid	: 5,00		
Schwefel	: 2,00		
N-Cyclohexyl-2-benzo- thiazylsulfenamid	: 1,50		
Cumaronharz	-	5,0	5,0
Zeolith/Amin-Addukt	-	-	1,0 (1)

(1) bezogen auf aktive Aminosubstanz; Amin: Propylendiamin

- Prüfergebnisse

. Vulkanisationsverhalten bei 150°C

Werkstoff Nr.	1	2	3
Anvulkanisationszeit t_2 min	2,9	3,7	2,1
Ausvulkanisationszeit t_{90} min	5,2	6,8	3,9

(bei 90%iger Vernetzung)

Vulkanisationsgeschwin- digkeit	J RE.min ⁻¹	30,0	18,0	54,0
Vernetzungsdichte	N RE	41	28	55
Aktivierungs- energie	E_a kJ.mol ⁻¹	66	74	43

. physikalisch-mechanische Eigenschaftswerte bei 150°C

Werkstoff Nr.	1	2	3	
optimale Vulkanisations- zeit	t min	10	10	5
Spannungswert bei 300%iger Dehnung	MPa	2,9	1,8	4,2
Zugfestigkeit	MPa	8,2	6,6	9,5
Vulkanisationshärte	Sh A	51	42	55
Weiterreißwiderstand	N mm ⁻¹	12,1	8,2	15,7

Auch in einer rußgefüllten harzhaltigen Kautschukmischung auf SBR-Elastomerbasis wird das Vulkanisationsverhalten sowie das physikalisch-mechanische Eigenschaftsbild in Gegenwart eines Zeolith/Amin-Adduktes verbessert.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur thermischen Vulkanisation von Kautschukmischungen im Temperaturbereich von 130°C bis 250°C auf der Basis natürlicher und/oder synthetischer Elastomere, natürlicher und/oder synthetischer Harze, verschiedenartiger Füllstoffe, Weichmacher, Schwefel, Beschleuniger und anderer üblicher Mischungsgredienzien mit einer Verbesserung des Vulkanisationsverhaltens der Kautschukmischung sowie der Eigenschaftswerte der Vulkanisate, dadurch gekennzeichnet, daß in die Kautschukmischung ein oder mehrere Zeolith/Amin-Addukte mit einem Masseanteil von 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Kautschukmischung und von 10 bis 100 Gew.-% bezogen auf den Anteil an Harz eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Zeolithe 75 bis 95 Gew.-% und der Amine 5 bis 25 Gew.-% in den Zeolith/Amin-Addukten beträgt.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als adsorptionsfähige Trägersubstanz für Amine synthetische Kristalline zeolithische Molekularsiebe, vorzugsweise kationenaustauschbare Formen von X und Y - Molekularsieben, verwendet werden.