



(10) **DE 10 2010 043 448 A1** 2011.05.19

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 043 448.5**

(22) Anmeldetag: **05.11.2010**

(43) Offenlegungstag: **19.05.2011**

(51) Int Cl.: **C08K 3/20 (2006.01)**  
**C08J 3/24 (2006.01)**

(66) Innere Priorität:

**10 2009 052 275.1 09.11.2009**

(71) Anmelder:

**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden  
e.V., 01069 Dresden, DE**

(72) Erfinder:

**Wang, De-Yi, Chengdu, CN; Das, Amit, 01069  
Dresden, DE; Leuteritz, Andreas, 01187 Dresden,  
DE; Subramaniam, Kalaivani, Tamilnadu, IN;  
Wagenknecht, Udo, 04509 Krostitz, DE; Heinrich,  
Gert, 30163 Hannover, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Vulkanisationsmittel für Elastomere und Verfahren zur Herstellung dieser Elastomere**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Vulkanisationsmittel, das beispielsweise in der Reifenindustrie eingesetzt werden kann und Verfahren zur Herstellung dieser Elastomere.

Die Aufgabe der vorliegenden Lösung besteht in der Angabe eines Vulkanisationsmittels, mit dem der Einsatz von Zn im Elastomer deutlich verringert oder sogar vollkommen ersetzt wird.

Die Aufgabe wird gelöst durch in Vulkanisationsmittel aus einem oder mehreren hydroxidischen Mineralien mit einer positiv geladenen Hauptschicht und Anionen in der Zwischenschicht gemäß der allgemeinen Strukturformel  $[M^{II}_x M^{III}_{1-x}(OH)_2]^{x+} A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O$  mit M = Metallatom und A = Anion und mit  $x = 0,1-0,9$ ,  $n = 1-4$  und  $y = 0-8$ , und mindestens einem oberflächenaktiven Mittel und mindestens einem Polyalkohol und/oder mindestens einer ionischen Flüssigkeit.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Chemie und der Verfahrenstechnik und betrifft ein Vulkanisationsmittel für Elastomere, die beispielsweise in der Reifenindustrie, dem Fahrzeugbau, bei Haushaltprodukten, Papierprodukten, im Innenausbau, bei Sanitärartikeln, medizinischen Produkten eingesetzt werden können und Verfahren zur Herstellung dieser Elastomere.

**[0002]** Das berühmte Vulkanisationsverfahren bei dem Kautschuk zusammen mit Schwefel erhitzt wird, um eine chemische Vernetzung zu erzielen, wurde im Jahre 1839 von Charles Goodyear erfunden. Dieses unbeschleunigte Vulkanisationsverfahren arbeitete mit 8 phr (Parts per hundred, die in dieser Schrift verwendete Angabe Parts per hundred Parts of rubber weight – phr – ist die in der Kautschukindustrie übliche Mengenangabe für Mischungsrezepturen. Die Dosierung der Gewichtsteile der einzelnen Substanzen wird hierbei auf 100 Gewichtsteile der Gesamtmasse aller in der Mischung vorhandenen festen Kautschuke bezogen) elementarem Schwefel, einer Temperatur von 142°C und dauerte 6 Stunden (C. M. Blow, C. Hepburn, Rubber Technology and Manufacture, Butterworth Scientific, London (1981), 2nd Ed.). Durch Beigabe von wenigen Teilen eines Beschleunigers konnte die zur Vulkanisation benötigte Zeit erheblich verkürzt werden (W. Hofmann, Rubber Technology Handbook, Hanser Publishers, New York (1994)). Ferner wurde herausgefunden, dass Zinkoxid (ZnO) als ein sogenannter Aktivator wirkt und die Wirkung der meisten organischen Beschleuniger erheblich verstärkt. Obwohl die Vulkanisation mit Schwefel bereits seit 1839 bekannt ist, ist der genaue Mechanismus immer noch nicht vollständig geklärt und ist immer noch Gegenstand der Forschung. Obwohl die Vulkanisation mit Schwefel allgemein anerkannt ist, besteht aber immer noch kein allgemein anerkanntes Verständnis von der Art des Schwefelungsagens und seines Wirkungsmechanismus mit dem Elastomermolekül, und insbesondere auch darüber nicht, ob der Aktivator Zink in irgend einer Weise daran beteiligt ist oder nicht. Es sind zwar verschiedene Mechanismen veröffentlicht worden, doch bleibt eine umfassende Beschreibung dieses Mechanismus, aufgrund seiner Komplexität und der strukturellen Schwierigkeiten bei der Analyse der Vulkanisate schwierig (L. Bateman, The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances, MacLaren, London (1963); M. R. Kresja, u. a.: Rubber Chem. Technol., 66, (1993), 376; P. J. Nieuwenhuizen, Rubber Chem. Technol., 70, (1997), 106; G. Allen, The synthesis, characterization, reactions and applications of polymers, Ed., Pergamon press, (1984), S. 115). Dafür, dass Zink bei der Vernetzung und insbesondere bei der Effektivität der Vernetzung, eine bedeutende Rolle spielt, liegen heute gute Nachweise vor. Obwohl Zink im Allgemeinen als eines, aus der Sicht des Umweltschutzes, am wenigsten gefährlichen Schwermetalle betrachtet wird, ist die erhebliche Verwendung dieses Metalls in der Elastomerindustrie der Grund für die Intoxikation der Erdoberfläche. In Anbetracht des verbesserten Umweltschutzes insbesondere hinsichtlich der Anforderungen an die Einstufung der Reifen nach ihrer Umweltbelastung, lässt sich sagen, dass es, nicht nur aus Gründen des Umweltschutzes sondern auch aus wirtschaftlichen Gründen wünschenswert ist, den ZnO-Gehalt von Elastomermischungen so gering wie möglich zu halten (World Health Organisation (WHO), Environmental Health. Criteria 221: Zinc, Geneva (2001); G. Heideman, u. a.: Kautschuk Gummi Kunststoffe (04/2006), 178–183).

**[0003]** Bis jetzt ist die Elastomerindustrie jedoch noch der Ansicht, dass Zinkverbindungen die besten Aktivatoren bei der Schwefel-Vulkanisation sind und viele Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete neuer Aktivatoren konzentrieren sich immer noch auf ZnO, Zinkkomplexe und sonstige Metalloxide. Die vollständige Eliminierung von Zinkverbindungen wäre daher sehr anspruchsvoll.

**[0004]** Alternative, ohne Zink oder Metallverbindungen arbeitende Vulkanisationssysteme werden aber das Wissen um die Rolle der Aktivatoren und die bei der Vulkanisation ablaufenden Mechanismen verbessern. Ein großer Teil dieser Forschungsarbeiten beschäftigt sich mit der Entwicklung eines neuen Aktivators, der nur Spuren von Zink enthält, aber eine den konventionellen Systemen vergleichbare Wirksamkeit hat. Trotz umfangreicher Untersuchungen von Zinksalzen, einschließlich organischer und anorganischer Salze, in dem Vulkanisationsrezept ist die Verwendung von Zinkhydroxid selbst bei der Vernetzung begrenzt, da die Zersetzungstemperatur dieser Verbindung bei 130°C liegt und die Vulkanisationsreaktion, je nach der Art des Elastomers und des Vulkanisationssystems, bei einer höheren Temperatur abläuft. Aus diesem Grunde gibt es, trotz der ständigen Bemühungen in dieser Richtung, immer noch keine wirksame Lösung für die Reduzierung des Zinkgehalts der Aktivatoren. Sie bleibt daher auch weiterhin eine große Herausforderung.

**[0005]** Die Aufgabe der vorliegenden Lösung besteht in der Angabe eines Vulkanisationsmittels für Elastomere, mit dem der Einsatz von Zn im Elastomer deutlich verringert oder sogar vollkommen ersetzt wird, wobei die Eigenschaften des Elastomers mindestens nicht verschlechtert werden, und in der Angabe eines einfachen und kostengünstigen Verfahren zur Herstellung dieser Elastomere.

- [0006]** Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.
- [0007]** Das erfindungsgemäße Vulkanisationsmittel für Elastomere besteht aus einem oder mehreren hydroxidischen Mineralien mit einer positiv geladenen Hauptschicht und Anionen in der Zwischenschicht gemäß der allgemeinen Strukturformel  $[M^{\text{II}}_x M^{\text{III}}_{1-x}(\text{OH})_2]^{x+} A^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  mit  $M$  = Metallatom und  $A$  = Anion und mit  $x = 0,1-0,9$ ,  $n = 1-4$  und  $y = 0-8$ , und mindestens einem oberflächenaktiven Mittel und mindestens einem Polyalkohol und/oder mindestens einer ionischen Flüssigkeit.
- [0008]** Vorteilhafterweise sind als Metallatome Zn, Mg, Ni, Cu, Co, Pb, Sr, Al, Fe, Cr vorhanden, wobei gleiche oder unterschiedliche Metallatome in einem Mineral vorhanden sein können.
- [0009]** Ebenfalls vorteilhafterweise sind als Anionen Carbonat, Chlorid, Nitrat, Sulfat, anorganische Phosphate, Polyphosphate, phosphathaltige Verbindungen vorhanden.
- [0010]** Weiterhin vorteilhafterweise sind  $x = 0,2-0,6$ ,  $n = 1-2$  und  $y = 1-4$ , wobei vorteilhafter  $x = 0,25...0,35$  ist.
- [0011]** Und auch vorteilhafterweise sind als oberflächenaktives Mittel ungesättigte Säuren oder deren Salze oder andere Tensidstrukturen, die Metallionen-komplexierend wirken, vorhanden.
- [0012]** Vorteilhaft ist es auch, wenn als oberflächenaktive Mittel Alkancarbonsäuren oder deren Abkömmlinge, insbesondere Stearinsäure oder deren Abkömmlinge, Alkansulfonsäure, deren Salze, Alkanphosphonsäuren, deren Abkömmlinge und Salze vorhanden sind.
- [0013]** Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn die Anionen in der Zwischenschicht die oberflächenaktiven Mittel sind.
- [0014]** Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn als Polyalkohol Pentaerythritol oder Dipentaerythritol oder seinen Abkömmlingen, 1,5-Hexadiene-3,4-diol, 2-Hydroxyethyldisulfide, 2-Hydroxymethyl-1,3-propanediol, 3-Cyclohexene-1,1-dimethanol, 3-Methyl-1,3,5-pentanetriol, 4-Amino-4-(3-hydroxypropyl)-1,7-heptanediol, Di(trimethylolpropane), oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-Hydroxypropyl)ethylenediamine vorhanden sind.
- [0015]** Und auch vorteilhaft ist es, wenn als ionische Flüssigkeit 1-Allyl-3-methylimidazolium chlorid, 1-Methyl-3-octylimidazolium chlorid, 3-(Triphenylphosphonium)-1-sulfonsäure-tosylat, Trihexyl tetradecyl phosphonium decanoat, 1-Butyl-3-methylimidazolium triiodid, 1-Ethyl-3-methylimidazolium triiodid, 1-n-Pentyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat, 1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat, 1-n-Heptyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat, 1-Butyl-3-methylimidazolium iodid, 1,3-Dimethylimidazolium tetrachloroaluminat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminat, 1-Propyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminat, 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminat, 1,3-Dibutylimidazolium tetrachloroaluminat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium nitrat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium nitrit, 1-Hexyl-3-methylimidazolium chlorid, 1-Octyl-3-methylimidazolium chlorid, Tetra-N-butylammonium ethanesulfonat, Tetra-N-butylammonium 4-toluenesulfonat oder eine Mischung dieser ionischen Flüssigkeiten vorhanden sind.
- [0016]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Elastomeren werden ein Elastomer oder eine Elastomermischung zusammen mit einem Vulkanisationsmittel bestehend aus einem oder mehreren hydroxidischen Mineralien mit einer positiv geladenen Hauptschicht und Anionen in der Zwischenschicht gemäß der allgemeinen Strukturformel  $[M^{\text{II}}_x M^{\text{III}}_{1-x}(\text{OH})_2]^{x+} A^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  mit  $M$  = Metallatom und  $A$  = Anion und mit  $x = 0,1-0,9$ ,  $n = 1-4$  und  $y = 0-8$  und mindestens einem oberflächenaktiven Mittel und mindestens einem Polyalkohol und/oder mindestens einer ionischen Flüssigkeit, wobei weitere Vulkanisationshilfsmittel eingesetzt werden können, gemischt, wobei immer das Vulkanisationsmittel und das oberflächenaktive Mittel und der Polyalkohol und/oder die ionischen Flüssigkeit allein oder gemeinsam dem Elastomer oder der Elastomermischung zuge-mischt werden, und die Mischung einer Temperaturerhöhung ausgesetzt wird.
- [0017]** Vorteilhafterweise werden als Elastomere oder Elastomermischungen NBR, XNBR, EPDM, S-SBR, NR eingesetzt.
- [0018]** Ebenfalls vorteilhafterweise werden als hydroxidische Mineralien Hydrotalkite, Doppelschichthydroxide, LDH (layered double hydroxide) eingesetzt.
- [0019]** Weiterhin vorteilhafterweise werden als oberflächenaktive Mittel ungesättigte Säuren oder deren Salze oder andere Tensidstrukturen, die Metallionen-komplexierend wirken, eingesetzt.

**[0020]** Und auch vorteilhafterweise werden als oberflächenaktive Mittel Alkancarbonsäuren oder deren Abkömmlinge, insbesondere Stearinsäure oder deren Abkömmlinge, Alkansulfonsäure, deren Salze, Alkanphosphonsäuren, deren Abkömmlinge und Salze eingesetzt.

**[0021]** Von Vorteil ist es auch, wenn als Vulkanisationshilfsmittel Tetramethyl thiuram disulfide (TMTD), Tetrabutyl thiuram disulphide (TBTD), N-Cyclohexy-2-benzothiazole sulfonamide (CBS), N-Oxydienthylene-2-benzothiazole sulfonamide (NOBS), mercaptobenzothiazole (MBT), mercaptobenzthiazole disulfide (MBTS), diphenylguanidine (DPG), diorthotolylguanidine (DOTG), ethylenethiourea (ETU), diisopropyl thiphosphoryl disulphide (DIPDIS) eingesetzt werden.

**[0022]** Und auch von Vorteil ist es, wenn dem Elastomer oder der Elastomermischung als Hauptkomponente alle Vulkanisationsmittel, oberflächenaktiven Mittel und Polyalkohol und/oder ionischen Flüssigkeit und Vulkanisationshilfsmittel zugemischt werden.

**[0023]** Vorteilhaft ist es auch, wenn flüssige Zusatzstoffe dem Vulkanisationsmittel zugemischt und dann in das Elastomer oder die Elastomermischung eingemischt werden, wobei noch vorteilhafterweise als flüssige Zusatzstoffe Öle oder flüssige schwefelhaltige Verbindungen zugemischt werden.

**[0024]** Nach der erfindungsgemäßen Lösung wird es erstmals möglich, dass Zn als Vulkanisationsmittel hinsichtlich seiner Einsatzmenge wesentlich eingespart oder ganz ersetzt werden kann. Gleichzeitig werden aber alle Eigenschaften des vulkanisierten Elastomers mindestens nicht verschlechtert, im Wesentlichen sogar verbessert. Dazu wurde ein vollkommen neuer Lösungsweg gesucht und gefunden, der mit einer anderen Verfahrensweise zum gleichen oder verbesserten Ziel gelangt.

**[0025]** Dabei ist besonders vorteilhaft, dass die erfindungsgemäße Lösung ohne Weiteres in die bereits vorhandenen Herstellungslinien eingebaut werden kann, ohne wesentliche oder sogar keine Veränderungen vornehmen zu müssen.

**[0026]** Bei dem erfindungsgemäßen Vulkanisationsmittel handelt es sich bei den hydroxidischen Mineralien um ein geschichtetes, ein divalentes und ein trivalentes Metallkation enthaltendes Doppel-Hydroxid (LDH = layered double hydroxide), welches gemeinsam mit einem oberflächenaktiven Mittel, vorteilhafterweise Stearinsäure in Form eines Stearinsäureanions in der Doppelhydroxid-Zwischenschicht, und mit einem Polyalkohol, beispielsweise wie Pentaerythritol, und/oder einer ionischen Flüssigkeit zusammen, in das Elastomer oder die Elastomermischung sowie weitere zur Vulkanisation notwendige Additive Schwefel bzw. Schwefel enthaltende Agentien wie Tetramethyl thiuram disulfide (TMTD), Tetrabutyl thiuram disulphide (TBTD), N-Cyclohexy-2-benzothiazole sulfonamide (CBS), N-Oxydienthylene-2-benzothiazole sulfonamide (NOBS), mercaptobenzothiazole (MBT), mercaptobenzthiazole disulfide (MBTS), diphenylguanidine (DPG), diorthotolylguanidine (DOTG), ethylenethiourea (ETU), diisopropyl thiphosphoryl disulphide (DIPDIS) oder andere eingemischt und einer Temperaturerhöhung bis zur Vulkanisation des Elastomer unterzogen wird. Dabei muss das erfindungsgemäße Vulkanisationsmittel neben den hydroxidischen Mineralien und den oberflächenaktiven Mitteln immer noch mindestens ein Polyalkohol und/oder mindestens eine ionische Flüssigkeit aufweisen.

**[0027]** Als Wirkung des erfindungsgemäßen Vulkanisationsmittels wird durch das LDH eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der Vernetzungsreaktion erreicht. Die Zugabe von Polyalkohol führt dann gleichzeitig zu einer Erhöhung der Vernetzungsdichte. Die Zugabe von ionischen Flüssigkeiten führt zu einer guten bis sehr guten Dispergierung aller Materialien.

**[0028]** Werden Polyalkohole und ionische Flüssigkeiten gleichzeitig eingesetzt, so führt dies zu einer besonders guten homogenen Verteilung der Hydrotalkitschichten des LDH bis hin zur vollständigen Vereinzelung der Schichten. Dadurch wird die Effektivität des Vulkanisationsverfahrens erheblich gesteigert, was an dem deutlich schnelleren Anstieg der Vulkanisationskurve im Vergleich zu konventionellen Vulkanisationssystemen erkennbar ist. Bei Verwendung von phosphathaltigen LDH und Polyalkoholen entsprechend einer erfindungsgemäßen Ausgestaltung führt dies im Brandfall zu einer Reduktion der Brennbarkeit des Vulkanisates.

**[0029]** Die Vorteile der erfindungsgemäßen Lösung bestehen darin, dass ein höherer Vulkanisationsgrad erreicht werden kann. Zur Erzielung des gleichen Vulkanisationsgrades wird lediglich eine Menge des erfindungsgemäßen Vulkanisationsmittels benötigt, die 10% der Menge des bei dem herkömmlichen Verfahren verwendeten ZnO entspricht.

**[0030]** Weiterhin ist eine signifikante Verringerung des Zn-Gehaltes des fertigen Elastomeres bis zum vollständigen Ersatz möglich. Verglichen mit den bekannten Verfahren, bei denen ZnO als Aktivator für das Vulkanisieren benutzt wird, kann bei vergleichbaren Eigenschaften das fertige Elastomer gemäß der erfindungsgemäßen Lösung nur noch ein Zehntel der bisher üblichen Menge an Zn enthalten.

**[0031]** Ebenfalls wird durch die erfindungsgemäße Lösung eine Verminderung der Verarbeitungsschritte möglich. Gemäß der erfindungsgemäßen Lösung enthält das Vulkanisationsmittel sowohl Metallionen als auch Anionen in der Kristallstruktur. Durch diese besondere Struktur werden die beiden, bei dem herkömmlichen Verfahren erforderlichen Arbeitsschritte der Zugabe von ZnO und Stearinsäure durch einen einzigen Arbeitsschritt ersetzt.

**[0032]** Weiterhin ist ein Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung die Möglichkeit flüssige Additive in Kombination mit dem Vulkanisationsmittel gemeinsam als leicht dosierbaren Feststoff, der die flüssigen Additive leicht adsorbiert, zuzugeben, wodurch die Anzahl der Prozessschritte des Gesamtverfahrens zum Teil erheblich verringert werden kann.

**[0033]** Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung ist die signifikante Verringerung des Zn-Gehaltes im fertigen Elastomer und die einfachere Verarbeitung. Dadurch können die Herstellungskosten gesenkt und damit auch die Produktkosten verringert werden.

**[0034]** Ebenso werden die Eigenschaften des fertigen Elastomers durch die erfindungsgemäße Lösung verbessert, da das erfindungsgemäße Vulkanisationsmittel durch seine Schichtstruktur im Nanometerbereich in der Elastomermatrix feiner verteilt werden kann und damit auch eine Verbesserung der Vernetzung realisiert werden kann. Weiterhin führt die Schichtstruktur zu einer Verstärkung gemäß der Theorie nach Halpin-Tsai.

**[0035]** Weiterhin vorteilhaft ist bei der erfindungsgemäßen Lösung, dass aufgrund der guten Verteilung des erfindungsgemäßen Vulkanisationsmittels und des gegenüber dem Verfahren mit Einsatz von ZnO unterschiedlichen Vulkanisierungsverfahrens, viele Elastomertypen, wie z. B. NBR, XNBR, HNBR, sehr gute durchscheinenden (lichtdurchlässige) Eigenschaften aufweisen, während sie, nach dem ZnO-Verfahren vulkanisiert, völlig lichtundurchlässig sind. Diese besondere Eigenschaft kann für viele zukünftige Anwendungen, wie z. B. Elastomerprodukte für die Automobilindustrie, Haushaltprodukte, Papierwaren, die Innenausstattung, den Sanitärbereich oder die Medizintechnik sehr große Bedeutung erlangen.

**[0036]** Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung bei der Verwendung von Hydrotalkiten führt zu einstellbaren thermoreversiblen Eigenschaften des Elastomers, welches seine Transparenz in der Weise ändert, dass es bei hohen Temperaturen opak erscheint, während das Elastomer bei niedrigen Temperaturen eine hohe Transparenz aufweist. Die Übergangstemperatur ist hierbei von  $-10$  bis  $300^{\circ}\text{C}$  einstellbar.

**[0037]** Nachfolgend wird die erfindungsgemäße Lösung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0038]** 100 g eines Nitril-Butadien-Kautschuks (NBR) wurde nacheinander in einem offenen Labor-Zwei-Walzenmischer unter Zusatz von 5 g ZnO, 2 g Stearinsäure, 1 g TMTD und 0,5 g Schwefel gemischt und hergestellt. Die Mischzeit betrug 10 min, die Temperatur  $40^{\circ}\text{C}$  und das Reibungsverhältnis des Mixers betrug 1:1,25. Die charakteristischen Ergebnisse des Vulkanisationsverhaltens charakterisiert in einem Scarabäus Vulkanisationsrheometer bei  $160^{\circ}\text{C}$  Vulkanisationstemperatur sind in Tabelle 1 angeführt.

#### Beispiel 1

**[0039]** 100 g Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) wurde nacheinander mit 4 g Stearat enthaltendem LDH mit einem Verhältnis von Zn zu Al von 2 sowie 2,5 g Pentaerythritol und 2 g 1-Hexyl-3-methylimidazolium chlorid und 1 g TMTD und 0,5 g Schwefel in einem offenen Labor-Zwei-Walzenmischer bei  $40^{\circ}\text{C}$  10 Minuten bei einem Reibungsverhältnis des Mixers von 1:1,25 gemischt. Die charakteristischen Ergebnisse des Vulkanisationsverhaltens charakterisiert in einem Scarabäus Vulkanisationsrheometer bei  $160^{\circ}\text{C}$  Vulkanisationstemperatur sind in Tabelle 1 angeführt. In Röntgenstreuexperimenten weist die Probe keinen Reflex aufgrund der Schichtstruktur des LDH auf, was auf eine gute Verteilung hinweist. Aufnahmen von Ultradünnschnitten mittels Transmissionselektronenmikroskopie belegen eine Verteilung der LDH-Schichten im nm Bereich bis hin zur vollkommenen Vereinzelung und bestätigen so die Röntgenstreuexperimente. Die so hergestellte Probe zeigt in einem

Quellversuch einen niedrigeren Grad der Quellung auf als eine Probe nach Vergleichsbeispiel 1. Dies belegt den höheren Vernetzungsgrad der Probe nach Beispiel 1 gegenüber der Probe nach Vergleichsbeispiel 1.

#### Beispiel 2

**[0040]** 100 g Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) wurde nacheinander mit 4 g Stearat enthaltendem LDH mit einem Verhältnis von Zn zu Al von 3 und 2,5 g Pentaerythritol und 1 g TMTD und 0,5 g Schwefel in einem offenen Labor-Zwei-Walzenmischer bei 40°C 10 Minuten bei einem Reibungsverhältnis des Mixers von 1:1,25 gemischt. Die charakteristischen Ergebnisse des Vulkanisationsverhaltens charakterisiert in einem Scarabäus Vulkanisationsrheometer bei 160°C Vulkanisationstemperatur sind in Tabelle 1 angeführt. Die Probe weist in einem Quellversuch eine geringere Quellung und damit eine erhöhte Vernetzungsdichte relativ zu einer Probe nach Vergleichsbeispiel 1 auf. Der charakteristische Röntgenreflex des LDH ist schwach nachweisbar, in Aufnahmen an Ultradünnschnitten mittels Transmissionselektronenmikroskopie sind Cluster aus bis zu 10 LDH-Schichten erkennbar.

#### Beispiel 3

**[0041]** 100 g Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) wurde nacheinander mit 4 g Stearat enthaltendem LDH mit einem Verhältnis von Zn zu Al von 2 und 3,5 g 1-Hexyl-3-methylimidazolium chlorid und 1 g TMTD und 0,5 g Schwefel und 1 g Extenderöl CS 4205-00 und 40 g Ruß N774 in einem offenen Labor-Zwei-Walzenmischer bei 40°C 10 Minuten bei einem Reibungsverhältnis des Mixers von 1:1,25 gemischt. Die charakteristischen Ergebnisse des Vulkanisationsverhaltens charakterisiert in einem Scarabäus Vulkanisationsrheometer bei 160°C Vulkanisationstemperatur sind in Tabelle 1 angeführt. Im Röntgenstreuexperiment ist kein Beugungsreflex der Schichtstruktur mehr nachweisbar.

#### Beispiel 4

**[0042]** 100 g Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) nacheinander wurde mit 4 g Stearat enthaltendem LDH mit einem Verhältnis von Mg zu Al von 2 und 2,5 g 2-Hydroxymethyl-1,3-propanediol und 1 g TMTD und 0,5 g Schwefel in einem offenen Labor-Zwei-Walzenmischer bei 40°C 10 Minuten bei einem Reibungsverhältnis des Mixers von 1:1,25 gemischt. Die charakteristischen Ergebnisse des Vulkanisationsverhaltens charakterisiert in einem Scarabäus Vulkanisationsrheometer bei 160°C Vulkanisationstemperatur sind in Tabelle 1 angeführt. Die Probe weist in einem Quellversuch eine geringere Quellung und damit eine erhöhte Vernetzungsdichte relativ zu einer Probe nach Vergleichsbeispiel 1 auf.

#### Beispiel 5

**[0043]** 100 g Natur-Kautschuk (NR) wurde nacheinander mit 4 g Stearat enthaltendem LDH mit einem Verhältnis von Zn zu Al von 2 und 2 g 1,5-Hexadiene-3,4-diol und 2,5 g Trihexyl tetradecyl phosphonium decanoat und 1 g TMTD und 0,5 g Schwefel in einem offenen Labor-Zwei-Walzenmischer bei 40°C 10 Minuten bei einem Reibungsverhältnis des Mixers von 1:1,25 gemischt. Die charakteristischen Ergebnisse des Vulkanisationsverhaltens charakterisiert in einem Scarabäus Vulkanisationsrheometer bei 160°C Vulkanisationstemperatur sind in Tabelle 1 angeführt. Die Probe weist in einem Quellversuch eine geringere Quellung und damit eine erhöhte Vernetzungsdichte relativ zu einer Probe nach Vergleichsbeispiel 1 auf.

**[0044]** Im Röntgenstreuexperiment ist der charakteristische Reflex der LDH Schichtstruktur nicht mehr nachweisbar.

Tabelle 1:

Beispiel	$R_{90}$ dNm	$T_2$ (min)	$T_{90}$ (min)	Spannungswert bei 200% Dehnung (MPa)	Zugfestigkeit (MPa)	Reißdehnung (%)
Vergleichsbeispiel	6.18	1.07	3.92	1.18	3.71	1212
Beispiel 1	5.96	0.65	2.09	1.23	4.09	1165
Beispiel 2	5.52	0.71	2.31	1.21	3.83	1198

Beispiel 3	8.84	0.72	2.65	2.64	22.8	1475
Beispiel 4	3.56	1.70	28.85	1.02	3.93	1458
Beispiel 5	2.99	1.44	4.95	0.82	7.22	1445

## Beispiel 6

**[0045]** 100 g Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) wurde mit 4 g Stearat enthaltendem LDH mit einem Verhältnis von (Cu und Mg) zu Al von 2 und 0,5 g 2-Hydroxymethyl-1,3-propanediol in einem offenen Labor-Zwei-Walzenmischer bei 40°C 10 Minuten bei einem Reibungsverhältnis des Mixers von 1:1,25 gemischt. Es konnte auch ohne ein Schwefelagens eine Vulkanisation beobachtet werden.

## Beispiel 7

**[0046]** 100 g Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) wurde gleichzeitig mit 4 g Stearat enthaltendem LDH mit einem Verhältnis von Zn zu Al von 2 und 1,5 g Pentaerythritol und 1 g TMTD und 0,5 g Schwefel und 1 g Extenderöl CS 4205-00 und anschließend mit 40 g Ruß N774 in einem offenen Labor-Zwei-Walzenmischer bei 40°C 10 Minuten bei einem Reibungsverhältnis des Mixers von 1:1,25 gemischt. Es wurden mit Beispiel 3 vergleichbare Ergebnisse erhalten.

## Beispiel 8

**[0047]** 100 g Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) wurde nacheinander mit 2 g Stearinsäure und 2 g LDH in der Carbonatform mit einem Verhältnis von Zn zu Al von 2 und 1,5 g Pentaerythritol und 1,5 g Trihexyl tetradecyl phosphonium decanoat und 1 g TMTD und 0,5 g Schwefel in einem offenen Labor-Zwei-Walzenmischer bei 40°C 10 Minuten bei einem Reibungsverhältnis des Mixers von 1:1,25 gemischt. Es wurden mit Beispiel 1 vergleichbare Ergebnisse erhalten.

**ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- C. M. Blow, C. Hepburn, Rubber Technology and Manufacture, Butterworth Scientific, London (1981), 2nd Ed. [0002]
- W. Hofmann, Rubber Technology Handbook, Hanser Publishers, New York (1994) [0002]
- L. Bateman, The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances, MacLaren, London (1963) [0002]
- M. R. Kresja, u. a.: Rubber Chem. Technol., 66, (1993), 376 [0002]
- P. J. Nieuwenhuizen, Rubber Chem. Technol., 70, (1997), 106 [0002]
- G. Allen, The synthesis, characterization, reactions and applications of polymers, Ed., Pergamon press, (1984), S. 115 [0002]
- World Health Organisation (WHO), Environmental Health. Criteria 221: Zinc, Geneva (2001) [0002]
- G. Heideman, u. a.: Kautschuk Gummi Kunststoffe (04/2006), 178–183 [0002]

## Patentansprüche

1. Vulkanisationsmittel für Elastomere bestehend aus einem oder mehreren hydroxidischen Mineralien mit einer positiv geladenen Hauptschicht und Anionen in der Zwischenschicht gemäß der allgemeinen Strukturformel  $[M^{II}_x M^{III}_{1-x} (OH)_2]^{x+} A^{n-}_{x/n} \cdot y H_2 O$  mit  $M =$  Metallatom und  $A =$  Anion und mit  $x = 0,1-0,9$ ,  $n = 1-4$  und  $y = 0-8$ , und mindestens einem oberflächenaktiven Mittel und mindestens einem Polyalkohol und/oder mindestens einer ionischen Flüssigkeit.
2. Vulkanisationsmittel nach Anspruch 1, bei dem als Metallatome Zn, Mg, Ni, Cu, Co, Pb, Sn, Al, Fe, Cr vorhanden sind, wobei gleiche oder unterschiedliche Metallatome in einem Mineral vorhanden sein können.
3. Vulkanisationsmittel nach Anspruch 1, bei dem als Anionen Carbonat, Chlorid, Nitrat, Sulfat, anorganische Phosphate, Polyphosphate, phosphathaltige Verbindungen vorhanden sind.
4. Vulkanisationsmittel nach Anspruch 1, bei dem  $x = 0,2-0,6$ ,  $n = 1-2$  und  $y = 1-4$  sind, vorteilhafter  $x = 0,25-0,35$  ist.
5. Vulkanisationsmittel nach Anspruch 1, bei dem als oberflächenaktives Mittel ungesättigte Säuren oder deren Salze oder andere Tensidstrukturen, die Metallionen-komplexierend wirken, vorhanden sind.
6. Vulkanisationsmittel nach Anspruch 1, bei dem als oberflächenaktive Mittel Alkancarbonsäuren oder deren Abkömmlinge, insbesondere Stearinsäure oder deren Abkömmlinge, Alkansulfonsäure, deren Salze, Alkanphosphonsäuren, deren Abkömmlinge und Salze vorhanden sind.
7. Vulkanisationsmittel nach Anspruch 1 bei dem die Anionen in der Zwischenschicht die oberflächenaktiven Mittel sind.
8. Vulkanisationsmittel nach Anspruch 1, bei dem als Polyalkohol Pentaerythritol oder Dipentaerythritol oder seinen Abkömmlingen, 1,5-Hexadiene-3,4-diol, 2-Hydroxyethyl-disulfide, 2-Hydroxymethyl-1,3-propanediol, 3-Cyclohexene-1,1-dimethanol, 3-Methyl-1,3,5-pentanetriol, 4-Amino-4-(3-hydroxypropyl)-1,7-heptanediol, Di(trimethylolpropane), oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-Hydroxypropyl)ethylenediamine vorhanden sind.
9. Vulkanisationsmittel nach Anspruch 1, bei dem als ionische Flüssigkeit 1-Allyl-3-methylimidazoliumchlorid, 1-Methyl-3-octylimidazoliumchlorid, 3-(Triphenylphosphonium)-1-sulfonsäure-tosylat, Trihexyltetradecylphosphoniumdecanoat, 1-Butyl-3-methylimidazoliumtriiodid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtriiodid, 1-n-Pentyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat, 1-Hexyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat, 1-n-Heptyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat, 1-Butyl-3-methylimidazoliumiodid, 1,3-Dimethylimidazoliumtetrachloroaluminat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrachloroaluminat, 1-Propyl-3-methylimidazoliumtetrachloroaluminat, 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrachloroaluminat, 1,3-Dibutylimidazoliumtetrachloroaluminat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumnitrat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumnitrit, 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid, 1-Octyl-3-methylimidazoliumchlorid, Tetra-N-butylammoniumethanesulfonat, Tetra-N-butylammonium 4-toluenesulfonat oder eine Mischung dieser ionischen Flüssigkeiten vorhanden sind.
10. Verfahren zur Herstellung von Elastomeren, bei dem ein Elastomer oder eine Elastomermischung zusammen mit einem Vulkanisationsmittel bestehend aus einem oder mehreren hydroxidischen Mineralien mit einer positiv geladenen Hauptschicht und Anionen in der Zwischenschicht gemäß der allgemeinen Strukturformel  $[M^{II}_x M^{III}_{1-x} (OH)_2]^{x+} A^{n-}_{x/n} \cdot y H_2 O$  mit  $M =$  Metallatom und  $A =$  Anion und mit  $x = 0,1-0,9$ ,  $n = 1-4$  und  $y = 0-8$  und mindestens einem oberflächenaktiven Mittel und mindestens einem Polyalkohol und/oder mindestens einer ionischen Flüssigkeit, wobei weitere Vulkanisationshilfsmittel eingesetzt werden können, gemischt werden, wobei immer das Vulkanisationsmittel und das oberflächenaktive Mittel und der Polyalkohol und/oder die ionische Flüssigkeit allein oder gemeinsam dem Elastomer oder der Elastomermischung zugemischt werden, und die Mischung einer Temperaturerhöhung ausgesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem als Elastomere oder Elastomermischungen NBR, XNBR, EPDM, S-SBR, NR eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem als hydroxidische Mineralien Hydrotalkite, Doppelschichthydroxide, LDH (layered double hydroxide) eingesetzt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem als oberflächenaktive Mittel ungesättigte Säuren oder deren Salze oder andere Tensidstrukturen, die Metallionen-komplexierend wirken, eingesetzt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem als oberflächenaktive Mittel Alkancarbonsäuren oder deren Abkömmlinge, insbesondere Stearinsäure oder deren Abkömmlinge, Alkansulfonsäure, deren Salze, Alkanphosphonsäuren, deren Abkömmlinge und Salze eingesetzt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem als Vulkanisationshilfsmittel Tetramethyl thiuram disulfide (TMTD), Tetrabutyl thiuram disulphide (TBTD), N-Cyclohexy-2-benzothiazole sulfonamide (CBS), N-Oxydienthylene-2-benzothiazole sulfonamide (NOBS), mercaptobenzothiazole (MBT), mercaptobenzthiazole disulfide (MBTS), diphenylguanidine (DPG), diorthotolylguanidine (DOTG), ethylenethiourea (ETU), di-isopropyl thiphosphoryl disulphide (DIPDIS) eingesetzt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem dem Elastomer oder der Elastomermischung als Hauptkomponente alle Vulkanisationsmittel, oberflächenaktiven Mittel und Polyalkohol und/oder ionischen Flüssigkeit und Vulkanisationshilfsmittel zugemischt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem flüssige Zusatzstoffe dem Vulkanisationsmittel zugemischt und dann in das Elastomer oder die Elastomermischung eingemischt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem als flüssige Zusatzstoffe Öle oder flüssige schwefelhaltige Verbindungen zugemischt werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen