



PATENTCHRIFT 150219

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 150 219 (44) 19.08.81 3(51) C 08 L 9/08
C 08 L 9/04
(21) WP C 08 L / 220 783 (22) 30.04.80

-
- (71) VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, DD
(72) Niklas, Norbert, Dipl.-Chem.; Schreiber, Eberhard,
Dipl.-Phil.; Antemann, Joachim, Dipl.-Ing.; Meisel,
Hans-Joachim; Alsleben, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Kaiser,
Frank, DD
(73) siehe (72)
(74) Dr. Harry Schließ, Kombinat VEB Chemische Werke Buna,
4212 Schkopau
-

(54) Verfahren zur Vulkanisation von Synthesekautschuk-Latex

(57) Es wird ein Verfahren zur schnellen Vulkanisation von Synthesekautschuklatex auf Basis von Butadien-Styrol- bzw. Butadien-Acrylnitril-Copolymerisaten beschrieben. Das Verfahren beruht auf dem besonders innigen Vorcompoundieren eines in Wasser löslichen, wasserbeständigen Alkali-Dithiocarbamats mit den übrigen Vulkanisationsagentien, indem die pulverförmigen Agentien in einer wässrigen Lösung des Alkali-Dithiocarbamats dispergiert und aufgemahlen werden bzw. in einem Vorcompoundieren dieses wasserlöslichen Beschleunigers direkt im Kautschuklatex. Die dabei erreichte höhere Gleichmäßigkeit und Geschwindigkeit der Latex-Vulkanisation ist vorzugsweise bei der Verarbeitung von Latex zu geschäumten Materialien sowie bei Beschichtungen und Kaschierungen nutzbar. Das Verfahren ermöglicht gleichzeitig eine relative Einsparung an Vulkanisationsbeschleuniger.

Anmelder: Kombinat
VEB Chemische Werke Buna

4212 S c h k o p a u

Bevollmächtigter Vertreter:
Dr. Harry S c h l i e f i m
Kombinat VEB Chemische Werke Buna
4212 Schkopau

Titel der Erfindung

Verfahren zur Vulkanisation von Synthesekautschuk-Latex

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vulkanisation von Synthesekautschuklatex auf Basis von Butadien-Styrol- und Butadien-Acrylnitril-Copolymerisaten. Dieses Verfahren ist bevorzugt anwendbar für die Vulkanisation von Latices, die in der Textilkaschierung und -beschichtung für die Vorverfestigung und Zweitrückenkaschierung von nichtgewebten Teppichbodenmaterialien und für die Herstellung von Schaumgummi sowie gelierten und nichtgelierten Streichschäumen zur Teppichrücken-Beschichtung eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Butadien-Copolymer-Latices werden, soweit sie nicht funktionelle Gruppen tragen, in bekannter, vielfach beschriebener Weise (z.B. DD-PS 105 585) über Schwefelbrücken vulkanisiert. Das üblicherweise verwendete Schwefelvulkanisationssystem für

Latex besteht neben Schwefel aus organischem Vulkanisationsbeschleuniger, bevorzugt Zink-Dithiocarbamaten als Primärbeschleuniger und Mercaptobenzothiazolen, sowie mehrwertigen Metalloxiden, bevorzugt Zinkoxid.

Notwendig ist die Dispergierung der pulverförmigen Vulkanisationskomponenten im wäßrigen Medium und ihr Aufschluß in Kugel-, Kolloid- oder anderen geeigneten Mühlen. Dieses dispergierte und aufgemahlene Vulkanisationssystem muß durch einen intensiven Mischvorgang homogen mit dem Latex vermischt werden. Hauptproblem bei diesem Mischvorgang sind die Gefahr von Inhomogenität bei der Verteilung im Latex und die Tendenz zum Absetzen der spezifisch schwereren Vulkanisationsagentien, vor allem bei ungenügender Mahlfeinheit und niedriger Viskosität der gesamten Latex-Verarbeitungsmischung.

Die Verwendung von wasserlöslichen Ammonium- und Alkalidithiocarbamaten als Vulkanisationsbeschleuniger wird z. B. in Boström "Kautschuk-Handbuch" beschrieben.

Der entscheidende Nachteil der Ammonium-Dithiocarbamate für die betriebliche Praxis ist ihre Unbeständigkeit gegen Einflüsse durch höhere Temperaturen, Schwermetallionen und Feuchtigkeit. Das heißt, der Einsatz von Ammonium-Dithiocarbamat schließt die Möglichkeit der Zwischenlagerung bzw. Bevorratung von Latex-Mischungen, die schon alle Ingredientien enthalten, aus, da durch die Zersetzung im wäßrigen Medium die Beschleunigerwirkung unkontrollierbar abnehmen würde. Darüber hinaus ist die Haltbarkeit dieser Beschleuniger selbst stark eingeschränkt. Die Verwendung der Alkalidithiocarbamate allein in bekannter Weise bedingt wiederum eine nicht erwünschte reduzierte Vulkanisationsgeschwindigkeit, die man nur durch die Mitverwendung eines pulverförmigen Zinkdithiocarbamates wieder kompensieren kann, wobei dann eine relativ hohe Einsatzmenge an teuren Vulkanisationsbeschleunigern notwendig ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine Reduzierung des Anteils der pulverförmigen Vulkanisationsagentien, die erst durch Vordispergierung aufgeschlossen werden müssen, um ausreichende Wirksamkeit im Vulkanisationsprozeß zu erzielen, in der gesamten Vulkanisationsmittelmischung. Gleichzeitig soll eine hohe Gleichmäßigkeit bzw. Beschleunigung des Vulkanisationsprozesses und ein besserer Nutzungsgrad der eingesetzten Vulkanisationsagentien erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Vulkanisation von synthetischen Kautschuklatices auf Basis von Butadien-Styrol- und Butadien-Acrylnitril-Copolymerisaten mit einem Schwefelvulkanisationssystem zu entwickeln, bei dem der Vulkanisationsbeschleuniger in Form wasserlöslicher, beständiger Produkte in geringer Menge unter Gewährleistung einer hohen Vulkanisationsgeschwindigkeit eingesetzt wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Vulkanisationsagentien Schwefel, mehrwertiges Metalloxid, bevorzugt Zinkoxid, und gegebenenfalls sekundärer Vulkanisationsbeschleuniger in einer 20 - 50%igen wäßrigen Lösung von Alkali-Dithiocarbamat dispergiert und diese Dispersion gegebenenfalls durch Aufmahlen aufgeschlossen wird. Damit wird eine optimale Verteilung der Vulkanisationsagentien untereinander gewährleistet und es entfällt die Notwendigkeit der Mitverwendung von pulverförmigem und damit zusätzlich aufzuschließendem Zink-Dithiocarbamat. Die so hergestellte Dispersion der Vulkanisationsagentien ist unbegrenzt lagerbeständig und garantiert auch bei ihrem Einsatz in beispielsweise zentral vorgefertigten Latexmischungen eine lange Lager- und Verarbeitungsfähigkeit dieser Mischungen.

Die Aufgabe wird weiterhin dadurch gelöst, daß die wäßrige Lösung des Alkali-Dithiocarbamats bereits bei der Herstellung dem Latex zugesetzt wird und dadurch für den Latex-Verarbeiter die Notwendigkeit des Beschleuniger-Einsatzes zur Vulkanisation überhaupt in Wegfall kommt. Durch die gesicherte optimal gleichmäßige Verteilung des im Wasser gelösten Vulkanisationsbeschleunigers in der Polymerphase oder in der Vulkanisationsmittel-Dispersion ist weiterhin eine deutliche Reduzierung der Einsatzmenge im Verhältnis zu üblichen Vulkanisationsverfahren um etwa 50 % möglich. Zugleich kann die über die Vulkanisationsmittel-Dispersion dem Latex zusätzlich zugeführte Wassermenge deutlich gesenkt werden. In der Verarbeitungstechnologie zeigt sich bei Anwendung des erfindungsgemäßen Vulkanisationsverfahrens eine höhere Vulkanisationssicherheit bzw. die Möglichkeit einer Erhöhung der Vulkanisationsgeschwindigkeit gegenüber der üblichen Latex-Vulkanisation trotz deutlich reduzierter absoluter Beschleunigermenge.

Die Überprüfung der resultierenden Produkteigenschaften zeigt besonders bei Teppichrücken-Streichschaum im Vergleich mit üblichen Streichschäumen unter Einsatz dispergierter Vulkanisationsbeschleuniger darüber hinaus überraschenderweise auch qualitative Vorteile in Form einer verbesserten Elastizität und höheren Oberflächenfestigkeit, die für das Gebrauchsverhalten des Finalproduktes von wesentlicher Bedeutung sind.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Die Erfindung soll zunächst an einem Beispiel für die Herstellung eines Streichschaumes näher erläutert werden. Es wurden Vulkanisationspasten folgender Zusammensetzung hergestellt:

-5-

Vulkanisations- paste nach er- findungsgemäßen Verfahren				Vergleichsbei- spiel		
Wasser		0,5	Gew.Tle.	1,5	Gew.Tle.	
Dispergiermittel	(30%)	0,25	" "	0,25	" "	
Zinkoxid		2,5	" "	2,5	" "	
Schwefel		0,75	" "	0,75	" "	
Zink-äthylphenyl- dithiocarbamat		-		1,0	" "	
Natriumäthylphenyl- dithiocarbamat	(33%)	1,5	" "	-		
Carboxymethylzellulose		0,06	" "	0,06	" "	

Diese beiden Vulkanisationspasten wurden nach ihrer Herstellung in Schaummischungen eingesetzt:

Mischung nach erfindungsge- mäßem Vulkanis- ationsverfahren				Vergleichs- mischung		
Butadien-Styrol-Latex						
mit 27 % Styrol	(53%)	100	Gew.Tle.	100	Gew.Tle.	
Kalium-Oleat	(50%)	10	" "	10	" "	
Mahlkreide		75	" "	75	" "	
Vulkanisationspaste		5,56	" "	6,06	" "	

Beide Mischungen wurden in einem kontinuierlich arbeitenden Schaummixer verschäumt, mit einem Rakel auf die Rückseite von gleichartigem Teppichbodenmaterial in einer Stärke von 3,5 mm aufgetragen und anschließend in einem Tunnelofen bei 140°C getrocknet und vulkanisiert. Die Produktionsgeschwindigkeit betrug beim erfindungsgemäßen Verfahren 4,2 m/Minute, beim Vergleichsmaterial 3,8 m/Minute.

Folgende Meßergebnisse wurden am fertigen, schaumbeschichteten Teppichbodenmaterial ermittelt:

Elastizitätsmodul nach 24 h Belastung mit 20 N/cm ² und anschließender Entlastung nach 20 Stunden	(%)	96	92
Scheuerfestigkeit der Schaumoberfläche nach Bobeth-Hahn(Doppelscheuertouren)		79	28

Beispiel 2

Die Vulkanisationspaste wurde ohne Vulkanisationsbeschleuniger hergestellt und entsprechend der Schaumrezeptur in einen Butadien-Styrol-Latex mit 27 % Styrol und 53 % Feststoff eingesetzt, der bereits 0,9 % Natriumäthylphenyldithiocarbamat, bezogen auf den Polymergehalt, enthielt. Die erhaltenen Ergebnisse waren mit denen aus Beispiel 1 identisch.

Beispiel 3

Es werden für Tufting- oder Malimoteppichboden geeignete Vorstrichmischungen folgender Zusammensetzung unter Einsatz der Vulkanisationsagentien aus Beispiel 1 hergestellt.

	Mischung nach erfindungsge- mäßes Vulkani- sationsverfahren			Vergleichs- mischung		
Butadien-Styrol-Latex mit 27 % Styrol (53%)	100	Gew.Tle.		100	Gew.Tle.	
Nichtionogene ober- flächenaktive Substanz	1	"	"	1	"	"
Mahlkreide	110	"	"	110	"	"
Vulkanisationspaste	5,56	"	"	6,06	"	"

Beide Mischungen werden über ein Walzenraket auf die Rückseite eines Tufting-Teppichbodens aufgetragen und anschließend in einem Tunnelofen getrocknet und vulkanisiert. Bei einem Trockenaustrag von 600 g/m^2 beträgt die ermittelte optimale Arbeitsgeschwindigkeit bei 140°C Ofentemperatur nach dem erfindungsgemäßen Vulkanisationsverfahren 5 m/Minute, in Vergleichsbeispiel 4,5 m/Minute. Als Maß für die Ermittlung der Arbeitsgeschwindigkeit dient die Messung der Noppenausreißfestigkeit. Bei der optimalen Arbeitsgeschwindigkeit wird eine Noppenausreißfestigkeit von 40 N/Noppe sicher eingehalten.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Vulkanisation von Synthesekautschuk-Latex auf Basis von Butadien-Styrol- und Butadien-Acrylnitril-Copolymerisaten, die vorzugsweise zur Schaumgummi- und Streichschaumherstellung sowie zur Beschichtung und Kaschierung von textilen Trägermaterialien verwendet werden, mit einem Vulkanisationssystem aus einer wäßrigen Dispersion von Schwefel, mehrwertigem Metalloxid, bevorzugt Zinkoxid, und gegebenenfalls festem Vulkanisationsbeschleuniger, gekennzeichnet dadurch, daß die festen Vulkanisationsagentien in einer 20 - 50 %igen Lösung eines Alkali-Dithiocarbamats, beispielsweise Natriumäthylphenyldithiocarbamat, dispergiert und gegebenenfalls aufgeschlossen werden.
2. Verfahren zur Vulkanisation von Synthesekautschuk-Latex nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die wäßrige Lösung des Alkali-Dithiocarbamats dem Latex bereits bei der Herstellung zugesetzt wird.