



PATENTSCHRIFT 148 635

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	148 635	(44)	03.06.81	Int. Cl. ³ 3(51) C 08 C 19/30 C 08 C 19/00
(21)	WP C 08 C / 218 627	(22)	24.01.80	

siehe (72)

Sourisseau, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.; Reitmann, Olaf,
Dipl.-Chem., DD

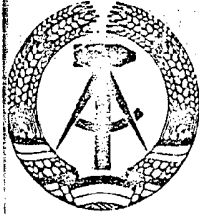
(73) siehe (72)

(74) VEB Gummiwerke Thüringen, Gruppe Schutzrechte,
5812 Waltershausen, Eisenacher Landstraße 70

(54) Verfahren zur Modifizierung der Vernetzung von
Polymermaterialien

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von Cyclohexanon-Formaldehyd-Kondensationsprodukt I zur Modifizierung der Vulkanisation von Kautschukmischungen der basischen Beschleuniger und/oder Beschleuniger des Sulfenamidtyps allein oder im Gemisch zugrunde liegen und zur Vernetzung von Kautschuktypen, die Doppelbindungen enthalten, verwendet werden. Der Einsatz von I ist besonders geeignet, die Produktivität und Effektivität der Gummierstellung zu erhöhen.





PATENTSCHRIFT 148 635

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 148 635 (44) 03.06.81 Int. Cl.³ 3(51) C 08 C 19/30
C 08 C 19/00
(21) WP C 08 C / 218 627 (22) 24.01.80

Zur PS Nr. *148.635*.....

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise ~~aufgehoben~~ *bestätigt* gem. § 6 Abs. 1 d. Änd. Ges. z. Pat. Ges.)

(73) siehe (72)

(74) VEB Gummiwerke Thüringen, Gruppe Schutzrechte,
5812 Waltershausen, Eisenacher Landstraße 70

(54) Verfahren zur Modifizierung der Vernetzung von
Polymermaterialien

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von
Cyclohexanon-Formaldehyd-Kondensationsprodukt I zur Modifizierung der
Vulkanisation von Kautschukmischungen der basischen Beschleuniger
und/oder Beschleuniger des Sulfenamidtyps allein oder im Gemisch
zugrunde liegen und zur Vernetzung von Kautschuktypen, die
Doppelbindungen enthalten, verwendet werden. Der Einsatz von I ist
besonders geeignet, die Produktivität und Effektivität der
Gummiherstellung zu erhöhen.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Modifizierung der Vernetzung von Polymermaterialien

5

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Cydohexanon-
Formaldehyd-Kondensationsprodukt (I) zur Modifizierung von Vul-
10 kanisationsmitteln zur Vernetzung von Kautschukmolekülen bei der
Produktion von Gummi und technischen Gummiartikeln

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

15 Bei der Produktion von Gummi und technischen Gummiartikeln wer-
den in immer größerem Maße effektivere, kontinuierlich arbeitende
Vulkanisationsverfahren angewandt, die die alten vergleichsweisen
uneffektiveren, diskontinuierlichen Vulkanisationsverfahren ab-
lösen. Diese neuen Vulkanisationstechnologien erfordern besonders
20 empfindlich eingestellte Vulkanisationssysteme, bei denen eine
Kombination von verschiedenen Vulkanisationsbeschleunigern in
z. T. geringen Konzentrationen zum Einsatz kommen. Dabei treten
Schwierigkeiten bei der Verteilung und Homogenisierung der Be-
schleuniger auf, die nur durch intensives, zeitaufwendiges Mischen
25 und Homogenisieren auf Mischaggregaten beseitigt werden können,
wobei eine sehr genaue Kontrolle der Mischtemperatur und ständige
Kühlung der Mischaggregate notwendig ist. Langes Mischen und da-
mit verbundene mechanische Beanspruchung erhöhen die Temperatur
des zu mischenden Materials stark, wobei unter bestimmten Umstän-
30 den die Mischungstemperatur soweit erhöht wird, daß bereits das
Vulkanisationssystem aktiviert wird und die Vernetzung der Kaut-
schukmoleküle eintritt, eine Weiterverarbeitung unmöglich ist

und das Material verworfen werden muß.

Außerdem müssen in der Gummiindustrie alle Kautschukmischungen aus produktionstechnischen und technologischen Gründen mindestens 48 Stunden zwischengelagert werden. Sind die Mischungen nicht

5 genügend homogenisiert und die Beschleuniger nicht richtig verteilt und/oder einer oder mehrere Bestandteile im Kautschuk nicht oder schwer löslich, kommt es zu Auskristallisationen an der Oberfläche bei der Zwischenlagerung und damit zur Herabsetzung der technologisch notwendigen Kontaktklebrigkeit des Materials.

10 Dies bedingt bei der Weiterverarbeitung ein erneutes Durchmischen und eine Herabsetzung der Produktivität der Gummiherstellung.

Kautschukmischungen, die Kieselsäure als verstärkenden Füllstoff enthalten, reagieren auf Vulkanisiermittel in den normalerweise angewandten Konzentrationen unzureichend hinsichtlich Vulkanis-

15 sationsgeschwindigkeit und Vernetzungsausbeute. Üblicherweise wird versucht das Problem mit einer Überdosierung, was im allgemeinen zu einer starken Auskristallisation an der Oberfläche der Kautschukmischungen bei Lagerung mit dem bekannten negativen Auswirkungen führt, zu beseitigen.

20

Ziel der Erfindung

Aufgabe ist es, ein Verfahren zu finden, wodurch es ermöglicht wird, die Vernetzung von Kautschukmischungen effektiver hin-

25 sichtlich der Anvulkanisation und der Vernetzungsausbeute zu gestalten und gleichzeitig eine gleichmäßigere Verteilung der Modifizierungskomponente als die bisher eingesetzten Komponenten zu erreichen. Durch Beseitigung der Auskristallisation während der Lagerung und bisher störende Faktoren bei der Konfektionie-

30 rung zu vermeiden und die Eigenklebrigkeit der Kautschukmischungen zu erhöhen.

Die Modifizierungskomponente muß die negative Einwirkung von Kieselsäure auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit und Vernetzungsausbeute beseitigen.

Wesen der Erfindung

Untersuchungen haben gezeigt, daß man Beschleunigungssysteme für die Vulkanisation von Kautschukmischungen, deren Elastomer-
5 komponenten reaktions- und vernetzungsfähige Doppelbindungen enthalten, mittels einer Zusatzkomponente so einstellen kann, daß die Reaktionsgeschwindigkeit größer, die Anvulkanisationszeit kürzer, die Vernetzungsausbeute größer und das Vulkanisationsoptimum früher erreicht wird. Damit erhöht sich folgerichtig die Produktivität und Effektivität des Vulkanisations-
10 prozesses. Als Zusatzkomponente zum Einstellen des Vulkanisationssystems wurde (I) verwendet.

Es wurde gefunden, daß man 0,5 bis 10 Teile (I) bezogen auf 100 Teile Kautschuk verwenden kann, wobei die günstigste Do-
15 sierung zwischen 3 bis 5 Teilen liegt. Man kann durch (I)-Zusatz sowohl Ein-, als auch Mehrkomponentenbeschleunigersysteme einstellen.

(I) wirkt vor allem auf Beschleunigersysteme des Sulfenamidtyps wie N-Cyclohexyl-2-mercaptobenzothiazylsulfenamid und auf ba-
20 sische Beschleuniger des Guanidintyps wie Diphenylguanidin und o-Tolylbignamid. Wichtig für die Wirkung von (I) auf Beschleunigersysteme ist das Vorhandensein reaktionsfähigen Wasserstoffs an den Stickstoffatomen der Beschleuniger.

Auf Beschleunigersysteme, die außer Sulfenamiden bzw. Guanidin-
25 beschleuniger auch noch Zusatzbeschleuniger wie Mercapto-, Thiuram- bzw. Dithiokarbonatbeschleuniger enthalten, wirkt (I) ebenfalls beschleunigungseinstellend.

Die beschleunigungseinstellende Wirkung des (I) ist bei allen verwendeten Beschleunigerdosierungen, die bei der Herstellung
30 von Gummi eingesetzt werden, zu beobachten.

An den Mischungsaufbau der Kautschukmischungen stellen die mit (I) modifizierten Beschleunigersysteme keine Ansprüche. Es können sowohl Ruß-, als auch kieselensäurehaltigen Kautschukmischungen vernetzt werden, wobei trotz der beschleunigerabsorbierenden

Wirkung der Kieselsäure durch (I) eine Einstellung des Beschleunigersystems möglich ist. (I) übt keinen negativen Einfluß auf das physikalisch - mechanische Eigenschaftsbild der Kautschukmischungen aus. Es kann des-
5 halb eingesetzt werden, ohne eine Veränderung des Mischungsaufbaus notwendig zu machen.

Ausführungsbeispiele

10 Die Erfindung wird nachstehend anhand von mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

An nachfolgender Testrezeptur

15

Bestandteil	Teile
SBR 1500	100
Zinkoxid	5
20 Stearinsäure	1
FEF - Ruß	40
naphthenischer Weichmacher	5
Schwefel	2,5
N-Cyclohexyl-2-mercapto-	
25 benzothiazylsulfenamid	1,5
Diphenylguanidin	0; 0,8
(I)	0; 3

wird die Wirkung von (I) bei 3 Teilen/100 Teilen Elastomer
30 und gleichzeitiger Anwesenheit von Diphenylguanidin als Zusatzbeschleuniger an Hand von Rheometerkurven bei 150 °C im Vergleich zur Abwesenheit von (I) dargestellt.

Figur 1

Beispiel 2

An nachfolgender Testrezeptur

Bestandteil	Teile
5	
SBR 1500	100
Zinkoxid	5
Stearinsäure	1
FEF-Ruß	40
10 naphthenischer	
Weichmacher	5
Schwefel	2,5
N-Cydohexyl-2-benzothiazyl-	
sulfenamid	0; 1,5
15 o-Tolybiguanid	0,8
(I)	0; 3

wird die Wirkung von (I) bei 3 Teilen (I)/100 Teilen Elastomer sowohl bei reiner o-Tolybiguanid als auch Kombination von diesen 20 mit N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid an Hand von Vernetzungskurven bei 150°C dargestellt.

Figur 2

25 Beispiel 3

An nachfolgender Testrezeptur

Bestandteil	Teile
30 SBR 1500	100
Zinkoxid	5
Stearinsäure	1
Kieselsäure	40
naphthenischer	
35 Weichmacher	5

Schwefel	2,5
N-Cyclohexyl-2- benzothiazylsulfenamid (I)	1,5 0; 3; 5; 10

5

wird die Wirkung von (I) an Hand von Vernetzungskurven bei 150°C bei einer kieselsäurehaltigen Elastomermischung in den Konzentrationsschritten 0, 3, 5, 10 Teile (I)/100 Teile Elastomer dargestellt.

0

Figur 3

Beispiel 4

5 An einer Betriebsrezeptur auf der Basis eines Naturkautschuk/SBR-Verschnittes und einem Anteil von 53 Teilen aktiver Füllstoff/100 Teile Gesamtelastomer und einem Vulkanisationssystem auf der Basis von N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid wird an Hand von Vernetzungskurven bei 150°C die Wirkung von (I) bei
0 gleichzeitigem Ersatz von Kolophonium dargestellt.

Figur 4

Bezugszeichenaufstellung - verwendete Symbole

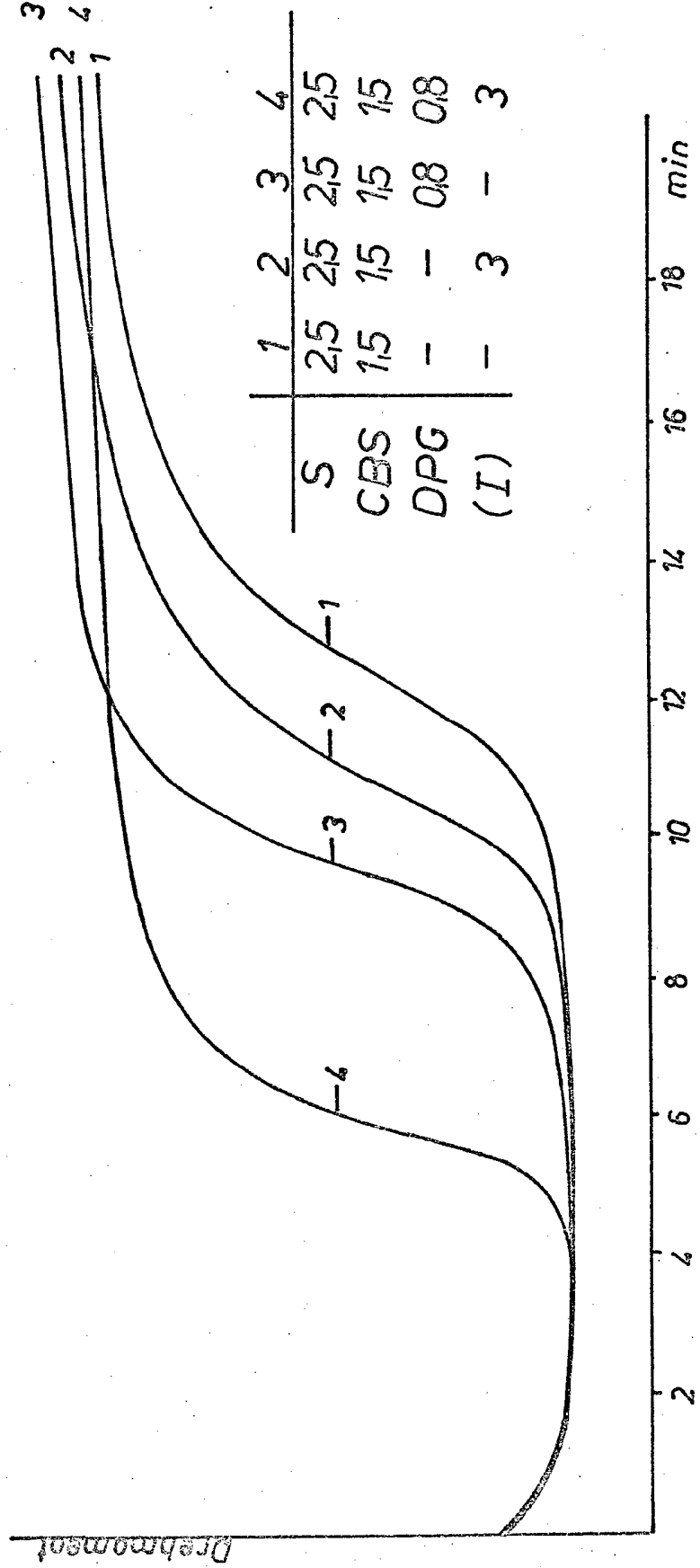
S	Schwefel
CBS	N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid
DPG	Dphenylguanidin
TBG	o-Toylbiguanid
DBTD	2,2'-Dibenzothiazylsulfid
K	Kolophonium
(I)	Cyclohexanon-Formaldehyd-Kondensationsprodukt

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Modifizierung des Vulkanisationsver-
laufes von Polymermischungen dadurch gekennzeichnet,
5 daß einem mit Verstärkungsmaterial versetztem Poly-
mermaterial bestehend aus einem oder mehreren Poly-
mertypen, wobei mindestens eine Type vernetzbare
Doppelbindungen aufweist, welches ein Vulkanisations-
system auf der Basis von Sulfenamiden und/oder Gua-
10 nidinbeschleuniger, die mindestens einen reaktions-
fähigen Wasserstoff am Heteroatom besitzen, enthält,
wird ein Kondensationsprodukt des Cyclohexanon mit
Formaldehyd in Mengen von 0,5 - 10 Teile vorzugs-
weise 3 - 5 Teile pro 100 Teile Polymermaterial zuge-
15 geben.
2. Verfahren nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß
dem System weitere Zusatzbeschleuniger insbesondere
der Dithiocarbamat-klasse zugesetzt werden.
20
3. Verfahren nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß
dem System anvulkanisationshemmende Substanzen zuge-
setzt werden.
- 25 4. Verfahren nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß
das Polymermaterial vulkanisationshemmende Kieselsäure
und/oder kieselsäurehaltige Materialien enthält.
5. Verfahren nach Punkt 1 - 5 dadurch gekennzeichnet, daß
30 die das Vulkanisationsniveau beeinflussenden (negativ)
Klebrigmacher durch das Cyclohexanon-Formaldehyd-
Kondensat ersetzt werden.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

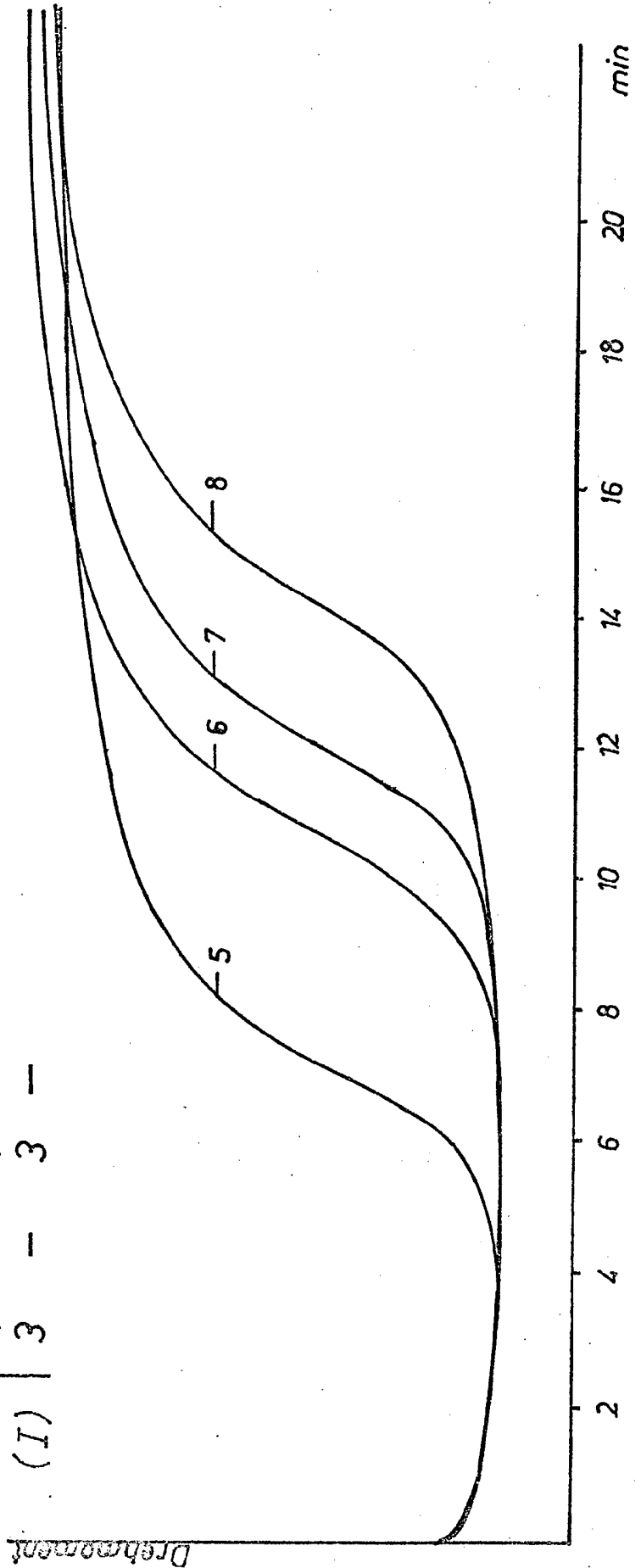
Figur 1



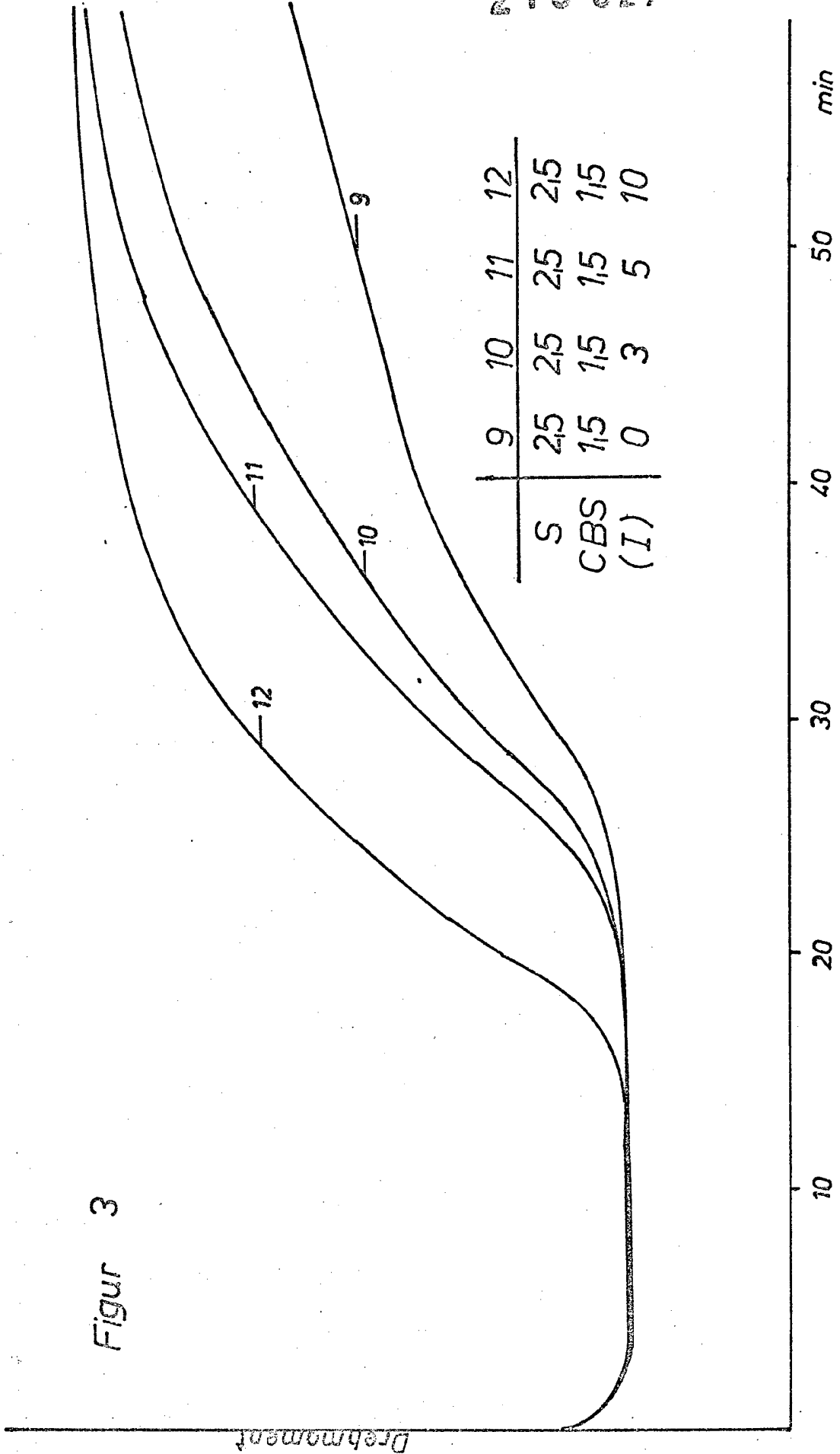
Reproduktion des Originals ist ohne schriftliche Genehmigung der DLR-Abteilung für die Wissenschaften und Technik (DLR-Abteilung für die Wissenschaften und Technik)

Figur 2

	5	6	7	8
S	2,5	2,5	2,5	2,5
CBS	1,5	1,5	-	-
TBG	0,8	0,8	0,8	0,8
(I)	3	-	3	-

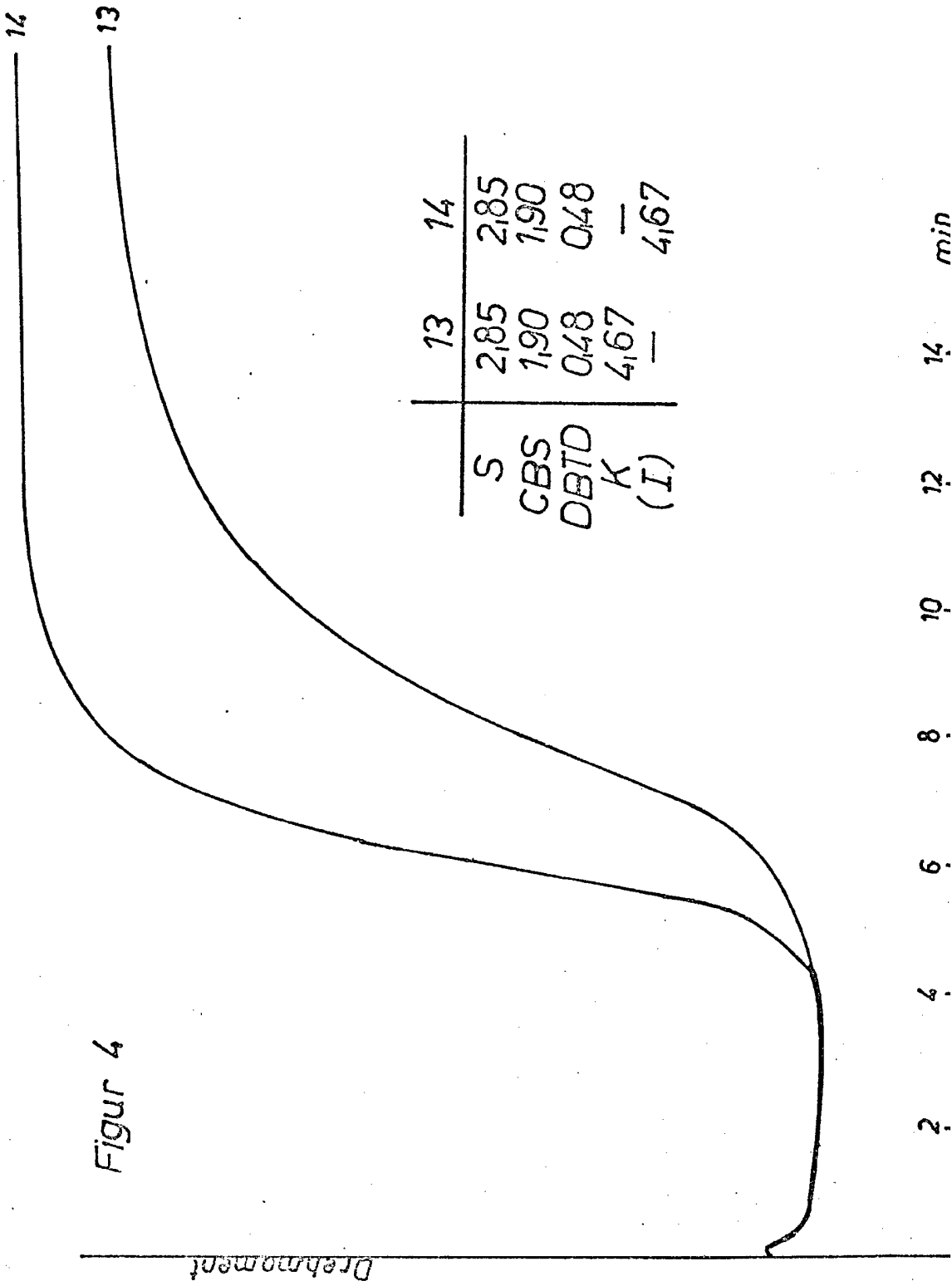


Figur 3



Drehmoment

min



Figur 4

Drehmoment

2 4 6 8 10 12 14 min