



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 394 856 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 737/90

(51) Int.Cl.⁵ : C08J 3/24

(22) Anmeldetag: 30. 3.1990

(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1991

(45) Ausgabetag: 10. 7.1992

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A2-258676

(73) Patentinhaber:

SEMPERIT AKTIENGESELLSCHAFT HOLDING
A-1031 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

WUKOVNIG SIEGFRIED DR.
WIMPASSING, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR VORVERNETZUNG VON NATURKAUTSCHUK UND SYNTHESEKAUTSCHUK UND VERFAHREN ZUR
HERSTELLUNG VON GUMMIARTIKELN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Schwefel-
vorvernetzung von Naturkautschuk und Synthesekautschuk
in wässrigen Lösungen und zur Herstellung von Gummiartikeln
aus nach diesem Verfahren vorvernetztem Latex.
Das Vernetzungssystem besteht aus durchwegs wasserlöslichen
Bestandteilen und wird in Form von wässrigen Lösungen
dem Latex zugesetzt, wobei der erreichte Vernetzungsgrad,
bestimmt durch die Quellung des getrockneten Kautschukfilms mit einem geeigneten Lösungsmittel, analog
nach Murray, 20 - 200 % ist.

B
AT 394 856 B

AT 394 856 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Schwefelvorvernetzung von Naturkautschuk und Synthesekautschuk in wäßrigen Lösungen und zur Herstellung von Gummiartikeln aus nach diesem Verfahren vorvernetztem Latex.

Bekannt sind Verfahren, bei denen der Naturkautschuk- bzw. Synthesekautschuklatex mittels Schwefelver-

5 netzung vorvulkanisiert wird. Hierbei wird das Vernetzungssystem in Form einer Suspension in den zu vernetzenden Latex eingebracht. Die verwendeten Dispersionen bestehen üblicherweise aus fein vermahlenem Schwefel, Zinkoxid bzw. Zinkkarbonat und wasserunlöslichen Beschleunigern (z. B. Zinkdithiocarbamate, Zinkmerkapto-benzothiazol u. a.), welche nach Zugabe von Netzmitteln in Wasser aufgeschlämmt werden. Dieses klassische Verfahren hat folgende Nachteile:

- 10 - Abhängigkeit der Vernetzungsgeschwindigkeit vom Vermahlungsgrad der Dispersion;
 - Schwierigkeiten bei der Einstellung eines definierten Vorvernetzungsgrades, da aufgrund des heterogenen Systems die Vernetzungsreaktion auch nach der sogenannten Reifezeit noch abläuft und eine dauernde Nachvernetzung bewirkt (sogenannte Alterung);
 - um eine Langzeitlagerfähigkeit von vorvernetztem Latex zu erhalten, müssen die zur Schwefelvernetzung verwendeten Dispersionen nach Durchführung der Vorvernetzung (Reifung) durch aufwendige Verfahren (z. B. Zentrifugieren) entfernt werden. Probleme bei der Verarbeitung des Latex aufgrund der Alterung der Latexmischung und durch Sedimentation der Vernetzungsdispersion.

15 Die Erfindung hat es sich zur Aufgabe gemacht, die genannten Nachteile bei der Schwefelvernetzung von Natur- und Synthesekautschuklatex (Dien-Kautschuke z. B. SBR, NBR, ...) und bei der anschließenden Verarbeitung des Latex in formgebenden Prozeßschritten zu eliminieren.

20 Erfindungsgemäß wird das Vernetzungssystem zum Latex nicht mehr in Form einer Dispersion, sondern in Form von wäßrigen Lösungen zugesetzt. Hierbei werden beispielsweise Schwefel durch wasserlösliche Polysulfide und Zinkoxid durch lösliche Zinkaminkomplexe ersetzt. Die Beschleuniger können beispielsweise in Form von wasserlöslichen Alkali- bzw. Ammonium-Dithiocarbamat, Xanthogenaten, u. a. zugegeben werden. Nach entsprechender Reaktionszeit, zu deren Abkürzung die Latexmischung auch erwärmt werden kann, wird ein vorvernetzter Latex erhalten. Den Vernetzungsgrad kann man durch Messung der Quellung des getrockneten Kautschukfilms analog der von F. J. Murray in Naturkautschuktechnologie 13, Teil 2 (1982), S. 31-32, beschriebenen Methode in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmen (%). Je nach Vernetzungssystem und Menge erhält man Quellungsgrade zwischen 20 % und 200 %.

25 Des Weiteren werden erfindungsgemäß Gummiartikel aus Latex, welcher nach dem obig beschriebenen Verfahren vorvernetzt wurde, hergestellt.

A. Beispiele zur Vorvernetzung des Latex

30 Erfindungsgemäß wird die Schwefelvorvernetzung von Latex durchgeführt, indem dem Latex wäßrige Lösungen von Polysulfiden, Beschleunigern und Zinkaminkomplexen sowie geeignete Stabilisatoren zugegeben werden. Anschließend wird der Latex über mehrere Tage stehen gelassen bzw. zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kurzzeitig erwärmt. Als Beispiele seien die beiden nachfolgenden Rezepturen erwähnt:

40 Beispiel 1

	Gew. teile
NK-Latex (bezogen auf Trockensubstanz)	100
Na ₂ S ₅	0,8
45 Natriumdibutylthiocarbamat	0,25
Kaliumlaurat	0,8
ZnCl ₂	0,73
NH ₃	1
H ₂ O	0

50 Die angeführte Latexmischung läßt man unter Rühren 6 h bei 50 °C reagieren, sie wird anschließend abgekühlt. Die durch Lagerung in Toluol nach Murray bestimmte Quellung beträgt 80 %.

Beispiel 2

	Gew. teile
NK-Latex	100
Na ₂ S ₄	0,9
60 Natriummerkaptobenzolhiazolat	0,5
Natriumdibutylthiocarbamat	0,5

Beispiel 2 (Fortsetzung)

		Gew. teile
5	Thioharnstoff	0,25
	Kaliumlaurat	0,5
	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1,5
	NH ₃	1
	H ₂ O	0

10 Die beschriebene Latexmischung läßt man einige Tage bei Raumtemperatur stehen. Der Quellungsgrad (nach Murray) in Toluol beträgt 80 %.

Der in beschriebener Art vorvernetzte Latex kann nach Zugabe entsprechender Antioxidantien, Antiwebbingemulsionen, Stabilisatoren, Alterungsschutzmittel, Weichmacher, Füllstoffe u. a. in formgebenden Prozeßschritten weiter verarbeitet werden.

15 Erfindungsgemäß können die nach obigem Verfahren vorvernetzten Latexmischungen in Tauchverfahren mit und ohne Koagulationsmittel, in Gieß- und Sprühverfahren, in Schäumverfahren, in Spinn- und in Beschichtungsverfahren verarbeitet werden. Der nach dem neuen Verfahren vorvernetzte Latex hat den Vorteil, daß im Gegensatz zum traditionellen Reife-Verfahren überraschenderweise keine Sedimentation von Vulkanisationsagentien auftritt, so daß eine bessere Lagerstabilität gewährleistet ist. Dadurch werden die zulässigen Latexmischungsstandzeiten in den verarbeitenden Prozeßschritten erhöht sowie wesentlich konstantere Fertigungsbedingungen garantiert. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber dem bisher verwendeten Verfahren besteht auch darin, daß der Vernetzungsgrad konstant bleibt und sich bei Lagerung bzw. Verwendung nicht mehr verändert.

20 Soll ein über viele Monate lagerbarer vorvernetzter Latex hergestellt werden, so muß bei einer Schwefelvorvernetzung nach heutigem Stand der Technik das überschüssige Vulkanisationssystem (z. B. dispergierter Schwefel, Zinkoxide und feste Beschleuniger) nach dem Vorvernetzungsschritt entfernt werden. Hierzu finden heute insbesondere technisch aufwendige Zentrifugationsverfahren Anwendung (z. B. Revultex-Latextypen).

25 Diese Abtrennung bzw. Deseaktivierung der überschüssigen, festen Vulkanisationsagentien aus dem vorvernetzten Latex entfällt aber bei dem neuen Vorvernetzungsverfahren.

30 B. Beispiele für die Weiterverarbeitung

Nachstehend einige Beispiele für die Verarbeitung der erfindungsgemäß hergestellten vorvernetzten Mischung:

Beispiel 1

35 Für die Herstellung von Produkten (z. B. Handschuhe, Kondome) im Koagulationstauchverfahren wird erfindungsgemäß folgende Mischung verwendet: vorvernetzter Natur- oder Syntheselatex

	100 Gewichtsteile (Trockengehalt) (bezogen auf reinen Kautschuktrockengehalt)		
	Antioxidant	1	bis 2 Gewichtsteile
	Antiwebbingemulsion	0,01	bis 1 Gewichtsteile
40	Stabilisatoren	0,01	bis 1 Gewichtsteile
	mit deionisiertem Wasser auf	50	Gewichtsteile auffüllen.

Als Koagulant verwendet man beispielsweise:

45	100	Gewichtsteile	Ethanol
	0,5 bis 10,0	Gewichtsteile	Ca(NO ₃) ₂
	0,5 bis 1,0	Gewichtsteile	nichtionogenes Netzmittel

50 Die vorgewärmten Formen werden zuerst in das Koagulantbad getaucht, zwischengetrocknet, und dann in die o. a. Latexmischung getaucht. Die mit Latex beschichteten Formen werden zwischen 70 und 120 °C getrocknet, vulkanisiert, und anschließend werden die fertigen Gegenstände von der Form abgezogen.

Beispiel 2

Für das Gießverfahren und Streichverfahren wird folgendes Bad angesetzt:

55 Vorvernetzter Natur- bzw. Syntheselatex

	100 Gewichtsteile (Trockengehalt) (auf Kautschuktrockengehalt bezogen)		
	Antioxidant	1	- 2 Gewichtsteile
	Stabilisatoren	0,5	- 2 Gewichtsteile
60	Füllstoffe (z. B. Kreide)	10	- 25 Gewichtsteile

AT 394 856 B

Die Viskositätseinstellung erfolgt mit Wasser oder 20 %-iger Ammonkaseinatlösung auf 18 bis 30 s bei 180 °C, mit Fordbecher Nr. 4 gemessen. Die mit Latex gestrichenen Gegenstände werden bei 70 - 130 °C getrocknet, vulkanisiert und weiterverarbeitet.

5

Beispiel 4

Für das Sprühverfahren wird folgende Mischung angesetzt:
Ein erfindungsgemäß vorvernetzter Synthese- oder Naturlatex

10

Kaliumcaprylat	100 Gewichtsteile (Trockengehalt)
Stabilisator (nichtionogen)	0,5 - 1 Gewichtsteile
	0,2 - 1 Gewichtsteile

15

Der Trockengehalt wird auf 20 bis 40 % mit deionisiertem Wasser eingestellt. Die mit Latex aufgesprühte Ware wird bei 60 - 100 °C getrocknet und weiterverarbeitet.

Beispiel 5

20

Für das Schäumen wird folgende Mischung hergestellt:
Ein erfindungsgemäß vorvernetzter Synthese- oder Naturlatex

nichtiogene Stabilisatoren	100 Gewichtsteile (Trockengehalt) (auf Kautschuktrockengehalt berechnet)
Seifen	2 - 3 Gewichtsteile
Alterungsschutzmittel	0,7 - 2 Gewichtsteile
Natriumsilicofluorid (Fixierung)	1 - 3 Gewichtsteile
	3 - 9 Gewichtsteile

Die latexgeschäumten Gegenstände werden bei 70 - 120 °C getrocknet und weiterverarbeitet.

30

Beispiel 6

Für das Spinnverfahren wird folgende Mischung angesetzt:
Ein erfindungsgemäß vorvernetzter Naturlatex

35

Alterungsschutzmittel	100 Gewichtsteile (Trockengehalt)
nichtionogene Stabilisatoren	1 - 2 Gewichtsteile
	0,1 - 1 Gewichtsteile

Der Trockensubstanzgehalt wird mit Wasser auf 55 bis 50 % eingestellt.

40

Die vorbereitete Latexmischung wird durch eine Kapillare in ein 5 - 10 % Essigsäure enthaltendes Koagulationsbad unter leichtem Druck zugeleitet. Der verfestigte Faden wird mit fließendem Wasser gewaschen und bei 50 - 80 °C langsam getrocknet.

Beispiel 7

45

Für das Beschichten wird folgendes Bad angesetzt:
Ein erfindungsgemäß vorvernetzter Naturlatex

Antioxidant	100 Gewichtsteile (berechnet auf Naturkautschuktrockengehalt)
Natriumbentonit (Füllstoff)	1 - 2 Gewichtsteile
Kreide (Füllstoff)	30 - 60 Gewichtsteile
Paraffinemulsion (Weichmacher)	30 - 60 Gewichtsteile
Stabilisator	5 - 15 Gewichtsteile
	2 - 10 Gewichtsteile

55

Die beschichteten Gegenstände werden bei 80 - 120 °C getrocknet und weiterverarbeitet.

Der Vernetzungsgrad von erfindungsgemäß vorvernetztem Syntheselatex wird analog nach Murray bestimmt, es muß jedoch das Quellmedium dem Polymer angepaßt werden. Beispielsweise kann der Vernetzungsgrad von Polyacrylnitrilbutadiencopolymerlatex durch Bestimmung der Quellung des getrockneten Films in Methylethylketon bestimmt werden.

60

Der erfindungsgemäß hergestellte vorvernetzte Latex ist je nach Rezeptur Monate bis Jahre ohne große Veränderungen des Vernetzungsgrades lagerfähig. Damit ergibt sich die Möglichkeit der Herstellung entsprechend vor-

vernetzter Latextypen ohne den zur Zeit unumgänglichen Verfahrensschritt der Abtrennung bzw. Desaktivierung der Vulkanisationsagentien (z. B. durch Zentrifugation).

Bei der Verarbeitung von im neuen Verfahren hergestellten Latexmischungen ergibt sich der Vorteil, daß keine Sedimentation von Vulkanisationsagentien auftritt und dadurch die Standzeit des vorvernetzten Latex im Prozeß erhöht wird.

5

PATENTANSPRÜCHE

10

1. Verfahren zur Schwefelvorvernetzung von Synthese- oder Naturkautschuk, dadurch gekennzeichnet, daß das aus durchwegs wasserlöslichen Bestandteilen bestehende Vernetzungssystem in Form von wäßrigen Lösungen dem Latex zugesetzt wird, wobei der erreichte Vernetzungsgrad, bestimmt durch die Quellung des getrockneten Kautschukfilms mit einem geeigneten Lösungsmittel analog nach Murray 20 bis 200 % ist.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Schwefel in Form von wasserlöslichen Poly-sulfiden zur Durchführung der Schwefelvernetzung von Latex eingesetzt wird.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Zink in Form von wasserlöslichen Zinksalzen, z. B. Zinkaminkomplexen, als Aktivator zur Schwefelvernetzung von Latex verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nur wasserlösliche Beschleuniger, z. B. Thio-harnstoffe, Alkali-Dithiocarbamate, -Merkaptobenzothiazolate, -Xanthogenate, dem Latex zugesetzt werden.

25

5. Verfahren zur Herstellung von Produkten aus Latex, dadurch gekennzeichnet, daß Latexmischungen, vor-vernetzt nach Anspruch 1 bis 4 verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß für das Tauchverfahren vorgewärmte Formen in ein Koagulationsbad und anschließend in ein Bad, bestehend aus 100 Gewichtsteilen (Trockensubstanz) eines nach Anspruch 1 bis 4 vorvernetzten Latex, Antioxidant: 0 bis 5 Gewichtsteile, Antiwebbingemulsion: 0 bis 3 Gewichtsteile, Stabilisatoren: bis 10 Gewichtsteile, Weichmacheremulsion: 0 bis 20 Gewichtsteile und deionisiertem Wasser zur Feststoffgehalteinstellung auf 15 bis 60 % Feststoffgehalt, getaucht und die mit dem Latex beschichteten Formen bei Temperaturen von 20 bis 300 °C getrocknet werden, der Gummifilm von der Form entfernt und in bekannter Weise weiterverarbeitet wird.

35

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß für das Tauchverfahren vorgewärmte Formen in ein Bad, bestehend aus 100 Gewichtsteilen nach Anspruch 1 bis 4 vorvernetztem Latex, berechnet auf reinen Kautschuktrockengehalt, Antioxidant: 0 bis 4 Gewichtsteile, Stabilisator: 0 bis 3 Gewichtsteile, deionisiertes Wasser auf 20 bis 60 % Trockengehalt von Kautschuk, mit geeignetem Viskositätsregler auf Viskosität 15 bis 30 s mit Fordbecher Nr. 4 bei 18 °C eingestellt, getaucht und die Formen mit dem Latex bei Temperaturen von 20 bis 300 °C getrocknet werden und daß der Gummifilm von der Form entfernt und in bekannter Weise das Latexitprodukt weiterverarbeitet wird.

40

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß für das Gießverfahren eine Mischung, bestehend aus 100 Gewichtsteilen nach Anspruch 1 bis 4 vorvernetztem Latex, berechnet auf reinen Kautschuktrockenkengehalt, Antioxidant: bis 4 Gewichtsteile, Stabilisatoren: bis 5 Gewichtsteile, Füllstoffe: 5 bis 60 Gewichtsteile, die Viskosität eingestellt mit Wasser oder geeignetem Viskositätsregler eingestellt mit Wasser oder geeignetem Viskositätsregler auf 13 bis 40 s mit Fordbecher Nr. 4 bei 18 °C gemessen, in die Formen gegossen, bei 20 bis 300 °C getrocknet, aus der Form entfernt und in bekannter Weise weiterverarbeitet wird.

50

9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß für das Sprühverfahren eine Mischung, bestehend aus 100 Gewichtsteilen nach Anspruch 1 bis 4 vorvernetztem Latex, berechnet auf reinen Kautschuktrockenkengehalt, ionogenen Stabilisatoren: bis 5,0 Gewichtsteile, nichtionogenen Stabilisatoren: 0 bis 5 Gewichtsteile, der Trockengehalt auf 10 bis 60 % mit deionisiertem Wasser eingestellt, verwendet wird und daß die mit Latex aufgesprühten Produkte bei 20 bis 300 °C getrocknet und in bekannter Weise weiterverarbeitet werden.

55

10. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß für das Schäumverfahren eine Mischung, bestehend aus 100 Gewichtsteilen nach Anspruch 1 bis 4 vorvernetztem Latex, berechnet auf reinen Kautschuktrockenkengehalt, nicht ionogene Stabilisatoren: bis 5 Gewichtsteile, Seifen: 0,05 bis 6 Gewichtsteile, Alterungsschutzmittel: bis 4 Gewichtsteile, Schaumstabilisatoren: 0,1 bis 15 Gewichtsteile, in bekannter Weise geschäumt und bei 20 bis 300 °C getrocknet wird und daß die Produkte in bekannter Weise weiterverarbeitet werden.

AT 394 856 B

11. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß für das Spinnverfahren eine Mischung, bestehend aus 100 Gewichtsteilen nach Anspruch 1 bis 4 vorvernetztem Latex, berechnet auf reinen Kautschuktrockengehalt, Alterungsschutzmittel: bis 5 Gewichtsteile, Stabilisatoren: bis 3 Gewichtsteile, wonach der Trocken-
5 substanzgehalt mit Wasser auf 30 bis 70 % eingestellt ist, verwendet und die Latexmischung über eine Kapillare in ein Koagulationsbad geleitet und in bekannter Weise gewaschen und getrocknet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß für das Beschichten eine Mischung, bestehend aus 100 Gewichtsteilen nach Anspruch 1 bis 4 vorvernetztem Latex, berechnet auf reinen Kautschuktrocken-
10 gehalt, Antioxidant: bis 4 Gewichtsteile, Füllstoffe: 20 bis 300 Gewichtsteile, Weichmacher: bis 20 Gewichts- teile, Stabilisatoren: bis 15 Gewichtsteile sowie Wasser zur Einstellung des Trockengehaltes verwendet und bei 20 bis 300 °C getrocknet wird und daß die beschichteten Produkte in bekannter Weise weiterverarbeitet werden.