



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **247 225 A1**4(51) C 08 L 83/04
C 08 J 7/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 L / 287 782 1	(22)	12.03.86	(44)	01.07.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemiewerk Nünchritz, 8403 Nünchritz, Meißner Straße 59, DD
(72)	Günther, Eberhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Mammen, Heiko, Dipl.-Chem.; Olle, Joachim, Dr. rer. oec. Dipl.-Wirtschaftler; Ehrhardt, Dieter, Dipl.-Chem.; Matthees, Peter; Sourisseau, Rolf, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Zander, Jürgen, Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kaltenhäuser, Siegfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Biering, Holger, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Thust, Ulf, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD

(54)	Mittel zur Oberflächen-Konservierung von Elasterzeugnissen
------	--

(57) Die Erfindung betrifft ein Schutzmittel auf der Basis von Organopolysiloxanen oder Organopolysiloxankombinationen für die Oberflächen-Konservierung von Elasterzeugnissen. Die Schutzmittel können gegebenenfalls noch weitere Zusätze, wie z. B. Flammenschutzmittel, Weichmacher, Biocide usw., enthalten und können sowohl für Natur- als auch für Synthetikgummi angewendet werden.

Erfindungsanspruch:

1. Schutzmittel zur Oberflächen-Konservierung von Elasterzeugnissen, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese aus Methyl- und/oder Phenyl-Gruppen aufweisenden, wasserunlöslichen Organopolysiloxanen mit einer Viskosität zwischen 10 und 100 000 mPa · s bestehen und gegebenenfalls noch Zusätze, wie Alterungsschutzmittel, Biocide, Mittel zur Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit, Flammschutzmittel, Riechstoffe, Weichmacher und/oder Antirads enthalten.
2. Schutzmittel zur Oberflächen-Konservierung von Elasterzeugnissen gemäß Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese durch Tauchen, Sprühen oder Einstreichen auf die Oberflächen von Elasterzeugnissen aus Natur- und/oder Synthesekautschuken in Schichtdicken zwischen 10 und 80 µm aufgebracht worden sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Schutzmittel für die Oberflächenkonservierung von Elasterzeugnissen vor negativen Umwelteinflüssen. Durch sie sollen die Gebrauchswerteigenschaften über einen langen Zeitraum erhalten bleiben. Anwendbar sind diese Schutzmittel für Elaste auf der Basis von natürlichen und synthetischen Kautschuken.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der Schutz von Elastwerkstoffen gegen die negative Einwirkung von Umwelteinflüssen, so gegen Licht, Wärme, Sauerstoff, Ozon, Feuchtigkeit, chemische und biologische Beeinträchtigungen, erfolgt üblicherweise und dem bekannten Stand der Technik entsprechend, durch Zumischen von Schutzmitteln bei der Herstellung von Elastrohmschungen und gegebenenfalls bei deren nachfolgender Vulkanisation. Die Lebensdauer derartiger Elasterzeugnisse wird dadurch erhöht, weil die beigefügten Stoffe eine schützende Depotwirkung besitzen und negative Einwirkungen vermindert werden können. Ein wesentlicher Nachteil bei diesen Elastwerkstoffen entsteht jedoch nachträglich dadurch, daß bei ihrer Lagerung und Anwendung eine Verarmung der Schutzmittel insbesondere an der Oberfläche eintritt, wodurch zerstörende Umwelteinflüsse dort stärker zur Wirkung kommen können. Dieser negative Effekt ist auf Migrationseinflüsse oder den chemischen Verbrauch der eingebetteten Schutzmittel bei ihrer Reaktion mit äußeren Agentien zurückzuführen. Um dieser Erscheinung durch nachträgliche Oberflächenbehandlung zu begegnen und sie ganz oder teilweise zu vermeiden, weist die Literatur bislang nur ungenügende oder komplizierte Möglichkeiten aus.

Beschrieben wird eine Oberflächenbehandlung von gummiartigen Elastwerkstoffen mit trocknenden Ölen, wie z. B. Polyacrylaten, Polyvinylacetaten und Polyurethanen sowie die chemische Veränderung durch Halogenierung der Oberflächen. Bei diesen Verfahren ist Ziel, außer einem gewissen Konservierungsschutz auch eine Verschönerung des äußeren Erscheinungsbildes zu erreichen sowie eine Zusammenkleben der Artikel zu verhindern. Die genannten Verfahren weisen jedoch ungünstige ökonomische Relationen auf und ihre Anwendung ist auf Grund komplizierter Technologien begrenzt. Es wurde auch vorgeschlagen, eine Oberflächenbehandlung mit wäßrigen Emulsionen von Organopolysiloxanen durchzuführen. Zwecks optimaler Wirkung ist aber ein Gehalt von 15 bis 65 Ma.-% an Polyolverbindungen, z. B. Diethylenglycol oder Glycerol, zwingend erforderlich, um eine Schutzwirkung zu erreichen. Der Wassergehalt der Emulsionen soll 65 bis 660 Ma.-% betragen, wobei bis zu 5000 Ma.-%, bezogen auf Organopolysiloxan, eingesetzt werden können. Vor allem, wenn ein geringerer Glanzeffekt der behandelten Oberflächen erzielt werden soll, sind die höheren Wassergehalte anzuwenden. Aber mit diesen Emulsionen ist ein sicherer Schutz trotz mehrmaliger Behandlung nicht zu gewährleisten. Als eine weitere Möglichkeit zum Schutz vor äußerer Bewitterung wird die Lagerung von Gummierzeugnissen unter Folien empfohlen.

Ziel der Erfindung

Durch die Erfindung sollen konservierende Mittel für den nachträglichen Schutz von Elastoberflächen entwickelt werden, womit der volle Gebrauchswert der Elasterzeugnisse erhalten oder wieder hergestellt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde überraschend gefunden, daß wasserlösliche Organopolysiloxane, gegebenenfalls unter Zumischen oder Lösen weiterer schützender Stoffe, nach ihrer Applikation auf Oberflächen von Elastwerkstoffen zu einem nachträglichen Schutz der Werkstoffoberfläche führen und dabei gleichzeitig eine homogene Sperrschicht gegen den Einfluß elastzerstörender Außenfaktoren ausbilden. Dabei wird durch Diffusion der erfindungsgemäßen Schutzmittel in das Innere der Elastwerkstoffe auch in tieferen Bezirken ein zusätzlicher Schutz erhalten.

Für die Anwendung geeignete Organopolysiloxane sind in der Regel Methyl- und/oder Phenyl-Gruppen enthaltende Siliconöle, die wasserunlöslich sind und eine Viskosität zwischen 10 und 100 000 mPa · s aufweisen. Diesen Polysiloxanen können weitere, die Eigenschaften von Elasterzeugnissen schützende und verbessernde Stoffe, so z. B. Alterungsschutzmittel, Weichmacher, Biocide, Antirads, Flammschutzmittel, Mittel zur Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit oder geruchsverbessernde Mittel, in den erforderlichen Konzentrationen beigefügt werden. Die Verwendung von Zusatzstoffen, die in den jeweils benutzten Polysiloxanpartnern unlöslich sind, erfolgt mittels eines Lösungsvermittlers, wie z. B. Ethyl- oder Butylacetat, i-Butanol, Ethylsalicylat, Pentanol, Methylenchlorid und Heptan.

Für die Verwendung von Schutzmitteln, die den Polysiloxanen zugefügt werden können, sind nachstehende Stoffklassen beispielhaft aufgeführt:

— Alterungsschutzmittel:

Ein- und mehrkernige Aniline und Phenole, substituierte Naphthole und Naphthylamine, styrolisierte Phenole, Phosphorsäureester, schwefelhaltige Phosphate, Thiocarbamate, Dihydrochinoline, Benzofurane, Enoether, Fettsäuren, Fettamine, Amide, Aldehyd-Amin-Kondensate, Sulfide und Disulfide.

— Weichmacher:

Fettsäuren, Ester, z. B. Phthalsäureester, Adipinsäureester, Sulfonsäureester, Phosphate, Polyole.

— Antirads:

Naphthole, N-substituierte Phenylendiamine, mehrfach substituierte Phenole.

— Flammschutzmittel:

Chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phosphonate, Phosphate.

— Biocide:

Aldehyde, Carbonsäuren, chlorierte Dihydroxydiphenylmethane, Fettsäuren, Kresole, quarternäre Ammoniumverbindungen, Guanidine.

— Geruchsverbessernde Mittel:

Alkohole, Terpene, Ether, Acetale, Ketone, Ester, Etherische Öle, Aldehyde.

— Chemikalienbeständigkeit verbessernde Mittel:

Fettamine, quarternäre Ammoniumverbindungen.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Schutzmittel auf die Elastoberflächen kann im Tauch-, Sprüh- oder Einstreichverfahren erfolgen und ist für Elaste aller Art auf Basis von Natur- und/oder Synthesekautschuk, so z. B. für Polybutadien-, Butadien-Styren-, Butadien-Acrylnitril-, Chloropren-, Polyisopren-, Ethylen-Propylen-Polymerisaten usw., anwendbar. Beispiele für erfindungsgemäß anzuwendende Organopolysiloxane bzw. Organopolysiloxankombinationen werden in der Tabelle 1 aufgeführt.

Der Schutzeffekt der erfindungsgemäßen Schutzmittel wurde durch künstliche Ozonalterungsprüfung von Oberflächen-behandelten Elastkörpern nach TGL 24418 ermittelt. Nach diesem Prüfverfahren wird ein mit den Prüfsubstanzen behandelter, hantelförmiger Probekörper mit der Dicke von 2 mm, der Breite von 25 mm und der Länge von 100 mm in einem Metallrahmen auf die statische Dehnung von 25 % gebracht und in einen Ozonschrank unter bestimmten Prüfbedingungen (Temperatur, Zeit, Ozonkonzentration) gelagert. Die Auswertung des Versuches geschieht visuell durch Betrachten des äußeren Rißbildes. Rißzahl (A) und Rißtiefe (T) werden durch folgende Bonitur erfaßt:

A 0 keine Risse	T 0 keine Risse
A 1 1–5 Risse	T 1 Oberflächenrisse 0,1–0,6 mm tief
A 2 6–40 Risse	T 2 Risse, ca. 1 mm tief
A 3 41–120 Risse	T 3 Risse, über 1 mm tief
A 4 über 120 Risse	T 4 durchbrochener Probekörper

Die Ergebnisse, die durch künstliche Alterungsprüfung unter den Prüfbedingungen mit verschiedenen Schutzmitteln an Elastwerkstoffen erreicht wurden, sind in Tabelle 2 dargelegt. Die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Schutzmittel sind aus den Ergebnissen deutlich erkennbar und zeigen, daß erfindungsgemäß behandelte Oberflächen von Elastwerkstoffen selbst unter verschärften Prüfbedingungen bei einer Filmdicke von 10 bis 80 µm und Expositionszeiten von 1 bis 24 Stunden vollkommen rißfrei bleiben. Dadurch bleiben die Gebrauchswerteigenschaften der Elastwerkstoffe in vollem Umfang erhalten und ihre Lebensdauer wird erhöht. Durch die erfindungsgemäßen Mittel werden die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der behandelten Elaste nicht verschlechtert.

Die Ergebnisse der künstlichen Ozonalterung wurden bei natürlichen Bewitterungsversuchen bestätigt. Die im Zeitraum von Dezember 1983 bis Februar 1984 in den Kammlagen des Thüringer Waldes (916 m über NN) während 54 Tagen durchgeführten Bewitterungsversuche zeigten, daß unter der Einwirkung des atmosphärischen Niederschlages in Form von Regen, Schneeregen und Schnee sowie weiterer meteorologischer Einflußgrößen die mit einem Oberflächenfilm, bestehend aus den erfindungsgemäßen Mitteln auf der Basis von Organopolysiloxanen oder Organopolysiloxankombinationen, versehenen hantelförmigen Probekörper auf der Grundlage eines rußgefüllten NR/SBR-Vulkanisates eine stark verzögerte Ozonrißbildung und ein vermindertes Ozonrißwachstum aufweisen.

Ausführungsbeispiel

Die nachfolgenden Tabellen 1 und 2 enthalten Beispiele für erfindungsgemäß anzuwendende Organopolysiloxane bzw. Organopolysiloxankombinationen und belegen ihre Schutzwirkung bei der Oberflächenbehandlung.

Tabelle 1
Beispiele für Schutzmittel.

1 2	3	4	5	6	7
1 NM 15	20	0,95	—	—	—
2 NM 1–100	100	0,95	—	—	—
3 NM 1–200	200	0,97	—	—	—
4 NM 1–500	500	0,97	—	—	—
5 NM 1–1 000	1 000	0,97	—	—	—

1 2	3	4	5	6	7
6 NM 1-5 000	5 000	0,97	—	—	—
7 NM 1-10 000	10 000	0,97	—	—	—
8 NM 1-100 000	100 000	0,97	—	—	—
9 NM 4 180-500	500	1,08	—	—	—
10 NM 1-200	200	0,97	N-Phenyl- β -naphthylamin	Fp 107	A
11 NM 1-200	200	0,97	Bis-(2-ethylbutyl)-phosphit	Kp ₃ 128	A
12 NM 1-500	500	0,97	p-Trikresylphosphat	Fp 76	W
13 NM 1-500	500	0,97	2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol	Fp 68	A
14 NM 1-500	500	0,97	Dithiophosphorsäuredihexylester	ölig	A
15 NM 1-200	200	0,97	N-Isopropylaminodiphenylamin	Fp 75	A
16 NM 1-1 000	1 000	0,97	2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin	Kp ₁ 90	A
17 NM 1-1 000	1 000	0,97	Tris-(chloroethyl)-phosphit	Kp ₃ 130	F
18 NM 1-200	200	0,97	1-Butylamino-cyclohexanphosphor-säure-dibutylester	ölig	A, W
19 NM 1-10 000	10 000	0,97	Phthalsäuredibutylester	Kp ₂₀ 206	W
20 NM 1-2 000	2 000	0,97	N,N-dimethyl-S-(0,0-dibutylphosphoryl)-dithiocarbamat	ölig	A
21 NM 1-200	200	0,97	Hexachlorophen	Fp 164	B
22 NM 1-200	200	0,97	β -Naphthol	Fp 122	Ad
23 NM 1-500	500	0,97	1,1-Bis-(4-aminophenyl)-cyclohexan	Fp 112	A
24 NM 1-500	500	0,97	styrolisiertes Phenol	Fp 61-82	A
25 NM 1-1 000	1 000	0,97	Salicylaldehyd	Kp ₂₃ 91	B
26 NM 1-200	200	0,97	α , β -Ionen	ölig	R
27 NM 1-500	500	0,97	Zimtsäurepropylester	Kp 280	R
28 NM 1-200	200	0,97	Fettsäuredibutylamid	Fp 46	C

Vergleichsmittel:

29 Silicon-Emulsion 35 Teile NM 1-200, 65 Teile Wasser	10 Teile Diethylenglycol,- 40 Teile Glycerol	—
30 Silicon-Emulsion 10 Teile NM 1-200, 90 Teile Wasser	10 Teile Diethylenglycol,- 40 Teile Glycerol	—

Spalte 1: laufende Nummer

Spalte 2: Organopolysiloxan nach TGL 8467

Spalte 3: Viskosität bei 20°C im mPa · s

Spalte 4: Dichte bei 20°C in g · cm⁻³

Spalte 5: Kombinationspartner

Spalte 6: Fp bzw. Kp des Kombinationspartners in °C

Spalte 7: Funktion des Kombinationspartners

A: Alterungsschutzmittel, Ad: Antirad, B: Biozid,

C: Mittel zur Verminderung von Chemikalieneinwirkungen,

F: Flammenschutzmittel, R: Riechstoff, W: Weichmacher.

Tabelle 2

Resultate nach künstlicher Ozonisierung entsprechend TGL 24418, statische Dehnung in allen Fällen 25%.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SM	EL	AD	AV	EZ	PT	PZ	PO	RZ	RT
Vergleichsproben, unbehandelt:									
—	Naturkautschuk,				40	72	50	A 4	T 2-3
	phenolische Schutzmittel enthaltend								
—	Styren-Butadien-Kautschuk,				40	72	50	A 4	T 3
	phenolische Schutzmittel enthaltend								
—	Styren-Butadien-Naturkautschuk,				40	72	50	A 4	T 3
	phenolische Schutzmittel enthaltend								
—	Butadien-Acrylnitril-Kautschuk				40	72	50	A 4	T 3
Vergleichsproben, mit Silicon-Emulsion behandelt:									
29	Styren-Butadien-Kautschuk	20	E	2	50	144	100	A 2	T 4
30	dsgl.	20	E	2	50	144	100	A 2	T 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SM	EL	AD	AV	EZ	PT	PZ	PO	RZ	RT
erfindungsgemäße Behandlung:									
2	Naturkautschuk	20	S	3	50	216	100	A0	T0
4	dsgl.	40	E	2	50	216	100	A0	T0
12	dsgl.	60	E	4	50	72	100	A0	T0
15	dsgl.	50	E	2	50	216	100	A0	T0
17	dsgl.	80	T	1	50	96	100	A0	T0
4	Styren-Butadien-Kautschuk	20	E	6	40	216	100	A0	T0
5	dsgl.	40	E	5	50	144	100	A0	T0
8	dsgl.	80	E	3	50	72	100	A0	T0
11	dsgl.	40	E	6	40	96	100	A0	T0
13	dsgl.	50	E	24	50	216	100	A0	T0
16	dsgl.	50	E	3	40	216	100	A0	T0
19	dsgl.	40	S	24	40	96	100	A0	T0
3	Styren-Butadien-Naturkautschuk	60	S	3	50	24	100	A0	T0
4	dsgl.	20	E	2	40	216	100	A0	T0
5	dsgl.	20	S	4	50	48	100	A0	T0
9	dsgl.	40	S	3	50	216	100	A0	T0
20	dsgl.	40	E	5	50	72	100	A0	T0
22	dsgl.	60	E	3	50	24	200	A1	T1
23	dsgl.	60	E	3	50	96	100	A0	T0
25	dsgl.	40	E	2	40	96	100	A0	T0
4	Butadien-Acrylnitril-Kautschuk	80	T	2	40	72	100	A0	T0
6	dsgl.	40	E	3	40	144	100	A0	T0
7	dsgl.	60	E	4	50	72	100	A0	T0
10	dsgl.	40	E	3	50	216	100	A0	T0
14	dsgl.	50	E	2	40	24	200	A1	T1
18	dsgl.	40	E	3	50	72	100	A0	T0
24	dsgl.	10	E	4	40	216	100	A0	T0

Spalte 1, SM: Schutzmittel gemäß Tabelle 1

Spalte 2, EL: Behandelte Elastwerkstoff

Spalte 3, AD: Schichtdicke des Schutzmittels in μm

Spalte 4, AV: Auftragsverfahren

S = Spritzen, E = Einstreichen, T = Tauchen

Spalte 5, EZ: Expositionszeit in Stunden

Spalte 6, PT: Prüftemperatur in $^{\circ}\text{C}$

Spalte 7, PZ: Prüfzeit in Stunden

Spalte 8, PO: Prüf-Ozonkonzentration in pphm

Spalte 9, RZ: Rißzahl

Spalte 10, RT: Rißtiefe