

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **159658 B**

(21) Patentansøgning nr.: 3712/76

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> C 08 L 21/00

(22) Indleveringsdag: 17 aug 1976

(41) Alm. tilgængelig: 19 feb 1977

(44) Fremlagt: 12 nov 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 18 aug 1975 DE 2536674

(71) Ansøger: \*Degussa Aktiengesellschaft; Weissfrauenstrasse 9; 6000 Frankfurt 1, DE

(72) Opfinder: Siegfried \*Wolff; DE, Ewe Hong \*Tan; DE

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) **Tværbindelig blanding på basis af kautsjuk, organosilaner og silikatiske fyldstoffer**

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3873489

DK 159658 B

Opfindelsen angår en tværbindelig blanding på basis af kautsjuk, organosilaner og silikatiske fyldstoffer.

Vulkaniseringen af fyldstofholdige kautsjukblandinger med svovl eller med svovl og vulkaniseringsacceleratorer er kendt og sædvanlig. Derudover anvendes andre vulkaniseringssystemer, såsom peroxider, tetraalkylthiurampolysulfider, zinkoxid og andre metaloxider, polysulfidiske aminotriazinforbindelser, harpikser osv. I praksis udføres hyppigst den accelererede svovlvulkanisering, som i henseende til tværbindingsudbytte ikke påvirkes af mange fyldstoffer, som f.eks. ovnsodarter. Derimod kan silikatiske fyldstoffer, især findelte kiselsyrer (såsom "Ultrasil<sup>®</sup> VN 3", "Ultrasil<sup>®</sup> VN 2" og "Aerosil<sup>®</sup>" fra DEGUSSA) nedsætte tværbindingsudbyttet i betydelig grad. Det er

en almindelig regel for fagmanden, at vulkanisering af elastomere ved anvendelse af kiselsyrer som fyldstof nødvendiggør betydeligt højere doseringer af svovl og accelerator, uden at de opnåede egenskaber for vulkanisaterne svarer til de med sod opnåede vulkanisaters egenskaber.

Det er endvidere kendt, at elastomere kan tværbindes med organiske polysulfider, som f.eks. polysulfidiske aminotriazinforbindelser (britisk patentskrift nr. 1.353.532).

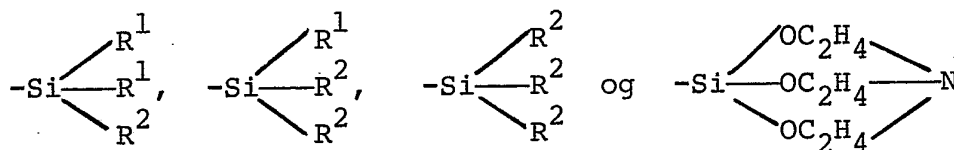
Endelig beskriver U.S. patentskrift nr. 3 873 489 additiver til kautsjukblandinger med indhold af silikatiske fyldstoffer, tværbindende midler såsom svovl og eventuelle konventionelle additiver; additiverne ifølge dette patentskrift er svovlholdige organosilaner, og der opnås ifølge patentskriftet ved anvendelse heraf forbedrede egenskaber for kautsjukblandinger, så sådanne med silikatholdige fyldstoffer nu kan finde industriel anvendelse.

Det har nu overraskende vist sig, at man kan forarbejde kautsjukblandinger med indhold af silikatiske fyldstoffer og svovlholdige organosilaner, men uden tilsætning af elementært svovl, til værdifulde kautsjukprodukter, især efter ældning, der viser overlegne egenskaber ved anvendelse i bildæk ved skridningsforsøg på is. Sådanne blandinger ifølge opfindelsen er ejendommelige ved at bestå af:

- mindst én naturlig eller syntetisk kautsjuk;
  - 1-300 vægtdele af mindst ét silikatisk fyldstof;
  - 0-300 vægtdele sod;
  - 0,02-10 vægtdele af en sædvanlig vulkaniseringsaccelerator;
- idet de under b), c) og d) angivne vægtdele hver er baseret på 100 vægtdele kautsjuk;
- 0,2-40 vægtdele for hver 100 vægtdele silikatisk fyldstof af mindst én organosilan med den almene formel I:



hvor Z står for grupperne



i hvilke

$\text{R}^1$  betegner en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer, en cycloalkylgruppe med 5-8 carbonatomer eller en phenylgruppe; og

$R^2$  betegner en alkoxygruppe med 1-4 carbonatomer, en cycloalkoxygruppe med 5-8 carbonatomer eller en phenoxygruppe; idet herved  $R^1$  og  $R^2$  hver kan være ens eller forskellige; Alk betegner en divalent, ligekædet eller forgrenet, eventuelt cyklisk carbonhydridgruppe med 1-8 carbonatomer; og x er et tal med værdien 2,0-6,0;

og eventuelt

f) sædvanlige tilsætningsstoffer.

Til de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendelige kautsjukarter hører alle kautsjuksorter, der endnu indeholder dobbeltbindinger, og som kan tværbindes til elastomere, især halogenfrie kautsjukarter, fortrinsvis såkaldte dien-elastomere. Til disse kautsjukarter hører f.eks. eventuelt olieforstrakte, naturlige og syntetiske kautsjukarter, især naturkautsjuk, butadienkautsjuk, isoprenkautsjuk, butadien-styren-kautsjuk, butadien-acrylonitril-kautsjuk, butylkautsjuk, halogeneret butylkautsjuk, kautsjuk af 2-chlor-butadien, terpolymere af ethylen, propylen og f.eks. ikke-konjugerede diener, carboxylkautsjuk, epoxykautsjuk, trans-polypentenamer, ethylen-vinylacetat-copolymere, ethylen-propylen-copolymere samt blandinger af de nævnte kautsjuksorter. Eventuelt kommer også kemiske derivater af naturkautsjuk samt modificeret naturkautsjuk til anvendelse ved opfindelsen.

De ifølge opfindelsen anvendelige silikatiske fyldstoffer, herunder blandinger af to eller flere fyldstoffer, er i kautsjukteknologien i og for sig kendte fyldstoffer. Derved er begrebet "silikatisk fyldstof" omfattende og gælder også med kautsjukker forenelige eller i kautsjukblandinger indarbejdelige fyldstoffer, der består af silikater, indeholder silikater og/eller indeholder silikater i bredeste betydning kemisk bundet. Blandt de silikatiske fyldstoffer skal særlig nævnes:

Højdisperse kiselsyrer (siliciumdioxid) med specifikke overflader i området ca. 5-1000, fortrinsvis 20-400  $m^2$  pr. gram (bestemt med gasformig nitrogen efter den kendte metode ifølge BET) og med primærpartikkelstørrelser i området ca. 10-400 nm, der kan fremstilles f.eks. ved udfældning af opløsninger af silikater, ved hydrolytisk og/eller oxidativ højtemperaturomsætning, også kaldt flammehydrolyse, ud fra flygtige siliciumhalogenider eller ved en lysbuefremgangsmåde. Disse kiselsyrer kan eventuelt også foreligge som blandingsoxider eller oxidblandinger med oxiderne af metallerne aluminium, magnesium,

calcium, barium, zink, zirconium og/eller titan.

Syntetiske silikater, f.eks. aluminiumsilikat eller jordalkali-metalsilikater, såsom magnesium- eller calciumsilikat, med specifikke overflader på ca. 20-400 m<sup>2</sup> pr. gram og primærpartikkelstørrelser på ca. 10-400 nm.

Naturlige silikater, f.eks. kaoliner og asbester, samt naturlige kiselsyrer, såsom f.eks. kvarts og kiselguhr.

Glasfibre og glasfiberprodukter, såsom måtter, strenge, væv, indlagt materiale og lignende samt mikroglasskugler.

De nævnte silikatfyldstoffer anvendes fortrinsvis i mængder på ca. 10 eller eventuelt endnu mindre op til ca. 250 vægtdele, baseret på 100 vægtdele af den kautsjukpolymere.

Som fyldstofblandinger kan nævnes kiselsyre/kaolin eller kiselsyre/glasfibre/asbest, samt blandinger af silikatholdige forstærkerfyldstoffer og kendte typer sod til gummi, f.eks. kiselsyre/"ISAF"-sod eller kiselsyre/glasfiberkord/"HAF"-sod.

Typiske eksempler på silikatiske fyldstoffer, der er anvendelige i opfindelsen, er f.eks. de af DEGUSSA fremstillede og forhandlede kiselsyrer eller silikater med handelsnavnene "AEROSIL"<sup>®</sup>, "ULTRASIL"<sup>®</sup>, "SILTEG"<sup>®</sup>, "DUROSIL"<sup>®</sup>, "EXTRUSIL"<sup>®</sup>, "CALASIL"<sup>®</sup>, og andre. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen foretrækkes som silikatiske fyldstoffer de nævnte højdisperse eller aktive kiselsyrer, især de fældede kiselsyrer, i mængder på 10-150 vægtdele, baseret på 100 vægtdele kautsjuk.

I de omhandlede kautsjukblandinger kan der yderligere være sod til stede, ikke kun til grå- eller sortfarvning af vulkanisaterne, men til opnåelse af særlige, værdifulde vulkaniseringsegenskaber, idet de kendte typer gummisod foretrækkes. Disse værdifulde egenskaber kunne på ingen måde forudses. Fortrinsvis anvendes sod i mængder på 0-150 vægtdele, baseret på 100 vægtdele kautsjuk, i de nye kautsjukblandinger.

I tilfælde af tilstedeværelsen af silikatisk fyldstof og sod i kautsjukblandingerne begrænses det samlede indhold af fyldstof, baseret på 100 vægtdele kautsjuk, til maksimalt 300 vægtdele, fortrinsvis 150 vægtdele.

De hidtil ukendte kautsjukblandinger indeholder til stadighed også én eller flere acceleratorer, herunder de kendte vulkaniserings-acceleratorer, såsom dithiocarbamat-, xanthogenat- og thiuramaccelera-

torer, endvidere thiazolacceleratorer, hvortil regnes mercapto- og sulfenamidacceleratorer, aminacceleratorer eller aldehydaminacceleratorer, basiske acceleratorer, hvortil f.eks. regnes guanidinacceleratorer og særlige basiske acceleratorer; se "Vulkanisation und Vulkanisationshilfsmittel", sammenfattende fremstilling af dr. W.HOFFMANN, Leverkusen (Verlag Berliner Union, Stuttgart, 1965, side 140 ff, især side 122) samt - uafhængigt af ovennævnte indledning - de almene vulkaniseringsacceleratorer af mercapto-, disulfid-, polysulfid-, sulfenamid-, thiazol- og thiourinstofacceleratorer. Især anvendes thiuramacceleratorerne, som i det væsentlige er tetraalkyl- eller dialkyldiarylthiurammono-, -di- og tetrasulfider, såsom tetramethylthiurammonosulfid-tetramethylthiuramdisulfid, tetraethylthiuramdisulfid, dipentamethylthiuram-monosulfid, -disulfid, -tetrasulfid og hexasulfid, dimethyldiphenylthiuramdisulfid, diethyldiphenylthiuramdisulfid osv.

Dithiocarbamatacceleratorerne er i almindelighed derivater af dialkyl-, alkylcycloalkyl- og alkylaryldithiocarbaminsyrer. To kendte repræsentanter for denne acceleratorklasse er N-pentamethylenammonium-N'-pentamethylendithiocarbamat og zinkdialkyldithiocarbamater.

Xanthogenatacceleratorer er de kendte derivater af alkyl- og arylxanthogensyrer, som f.eks. zinkethylxanthogenat.

Til mercaptoacceleratorerne regnes især 2-mercaptobenzthiazol, 2-mercaptoimidazolin, mercaptothiazolin samt en række monomercapto- og dimercaptotriazinderivater (se f.eks. britisk patentskrift nr. 1.095.219). Mercaptotriazinacceleratorer er f.eks. 2-diethanol-amino-4,6-bis-mercaptotriazin og 2-ethylamino-4-diethylamino-6-mercaptos-triazin.

Disulfid- og sulfenamidacceleratorer er f.eks. nævnt i britisk patentskrift nr. 1.201.862, derunder 2-diethylamino-4,6-bis-(cyclohexyl-sulfenamido)-s-triazin, 2-di-n-propylamino-4,6-bis-(N-tert.-butyl-sulfenamido)-s-triazin samt N-cyclohexyl-2-benzthiazolsulfenamid. Til disulfidacceleratorerne hører f.eks. bis-(2-ethylamino-4-diethylamino-triazin-6-yl)-disulfid, bis-(2-methylamino-4-diisopropylamino-triazin-6-yl)-disulfid og dibenzothiazyl-disulfid.

Yderligere sulfidiske triazinacceleratorer er de polysulfidiske eller oligosulfidiske triazinderivater og polymere deraf, der fremstilles ifølge tysk Offenlegungsschrift nr. 2.027.635, og som også er nævnt i britisk patentskrift nr. 1.353.532.

Til aldehydaminacceleratorerne hører kondensationsprodukter af

mættede og umættede alifatiske aldehyder med ammoniak eller aromatiske aminer, som f.eks. butyraldehyd-anilin og butyraldehyd-butylamin. Andre basiske acceleratorer er f.eks. guanidinderivater, såsom diphenylguanidin og di-o-tolylguanidin, samt hexamethylentetramin. Til thiourinstofacceleratorerne hører f.eks. thiourinstof som sådant og diarylthiourinstoffer, såsom 1,3-diphenyl-2-thiourinstof.

I de omhandlede kautsjukblandinger kan der også anvendes blandinger af to, tre eller flere acceleratorer, især i kautsjukteknologien kendte acceleratorblandinger.

De oligosulfidiske organosilaner med den i det foregående angivne almene formel I er i og for sig kendte og kan fremstilles på kendt måde (belgisk patentskrift nr. 787.691). Eksempler på fortrinsvis anvendte oligosilaner er bis-[trialkoxysilyl-alkyl(1)]-oligosulfider, som bis-[trimethoxy-, triethoxy-, tri-(methylethoxy)-, -tripropoxy-, -tributoxy-, -tri-i-propoxy- og -tri-i-butoxy-silyl-ethyl]-polysulfider, di-, tri-, tetra-, penta- og hexasulfider, endvidere bis-[3-trimethoxy-, -triethoxy-, -tri-(methylethoxy)-, -tripropoxy-, -tri-n-butoxy- og tri-i-butoxy-silyl-propyl]-polysulfider, igen di-, tri-, tetra- osv. indtil hexasulfiderne, endvidere de tilsvarende bis-[3-trialkoxysilyl-isobutyl]-polysulfider, de tilsvarende bis-[4-trialkoxysilyl-butyl]-polysulfider og så fremdeles til bis-[8-trialkoxysilyl-octyl]-polysulfider. Af disse udvalgte, forholdsvis enkelt opbyggede organosilaner med den almene formel I foretrækkes atter bis-[3-trimethoxy-, -triethoxy- og tripropoxysilyl-propyl]-polysulfiderne, di-, tri- og tetrasulfiderne, især triethoxyforbindelserne med 2, 3 eller 4 svovlatomer og blandinger deraf. Disse oligosulfidiske silaner anvendes fortrinsvis i mængder på 1-20 vægtdele pr. 100 vægtdele silikatisk fyldstof i de hidtil ukendte kautsjukblandinger, der ikke indeholder elementært svovl.

Sædvanlige tilsætningsstoffer, der kan indgå i blandingen ifølge opfindelsen, er f.eks.

ældningsbeskyttelsesmidler, varmestabilisatorer, lysbeskyttelsesmidler, ozonstabilisatorer, forarbejdningshjælpemidler, blødgørere, klæbriggørere, drivmidler, farvestoffer, pigmenter, vokser, strækmidler (som f.eks. savsmuld), organiske syrer (som f.eks. stearin-, benzoe- eller salicylsyre), blyoxid, zinkoxid og/eller aktivatorer (som f.eks. triethanolamin, polyethylenglycol eller hexantriol).

Et fordelagtigt indhold af stearinsyre er 0,05-10 vægtdele, og et fordelagtigt indhold af zinkoxid er 0,05-10 vægtdele, i begge

tilfælde baseret på 100 vægtdele kautsjuk.

Fortrinsvis indeholder de omhandlede kautsjukblandinger også ældningsbeskyttelsesmidler eller blandinger af kendte ældningsbeskyttelsesmidler.

Det kan også være af særlig fordel, såfremt kautsjukblandingerne, især til fremstilling af slidbaner til bildæk, er tilblandet blødgøreroilier, f.eks. højaromatiske eller naphtheniske blødgøreroilier. Disse skal til f.eks. vinterdæk-slidbaner have et lavt størkningspunkt, nemlig et størkningspunkt liggende mellem ca.  $0^{\circ}\text{C}$  og ca.  $-60^{\circ}\text{C}$ , fortrinsvis mellem  $-10$  og  $-55^{\circ}\text{C}$ . Mængdeandelen af blødgøreroilie kan andrage mere end 5 eller 10 vægtdele, men kan også udgøre mere end 40 til ca. 100 vægtdele, baseret på 100 vægtdele kautsjuk.

Til slidbaner til vinterdæk, der især egner sig til med is og med fastkørt sne belagte gader, ligger de fortrinnsvis grænser for de i kautsjukblandingerne anvendelige blødgøreroilier på mellem 3 og 80 vægtdele pr. 100 vægtdele kautsjuk.

Det kan være af særlig fordel, når der i de nye kautsjukblandinger indarbejdes eller yderligere indeholdes én eller flere triazinsulfenamider af dicarboxylsyrer. Disse triazinsulfenamider er nævnt i den tyske patentansøgning nr. P 24.30.143.7. Det drejer sig dér om én eller to gange til s-triazinringen via et divalent svovl-atom knyttede imider af dicarboxylsyrer, som f.eks. ravsyre, glutarsyre, phthalsyre, tetrahydrophthalsyre osv. og (alkyl-)derivater deraf. Sådanne kemiske forbindelser er f.eks. 2-ethylamino-4-diethylamino-6-phthalimido-thiotriazin, 2-diethylamino-4,6-phthalimido-thiotriazin, 2-diethylamino-4,6-bis-(5,5-dimethyl-hydantoyl-thio)-triazin, 2-diethylamino-triazinyl-4,6-bis-thio-(3,5-dimethylcyanurat), 2-diethylamino-4,6-bis-succinimido-thio-triazin og bl.a. 2-dimethylamino-4,6-bis-succinimido-thio-triazin.

Disse triazinsulfenimider anvendes i de omhandlede kautsjukblandinger i mængder på 0,01-10 vægtdele, baseret på 100 vægtdele kautsjuk.

I kautsjukblandingerne kan der med fordel anvendes yderligere i handelen tilgængelige vulkaniseringsretarderingsmidler, f.eks. i mængder på 0,05-5 vægtdele, baseret på 100 vægtdele kautsjuk. Sådanne vulkaniseringsretarderingsmidler er f.eks. benzoesyre, salicylsyre, phthalsyreanhydrid, N-nitrosodiphenylamin, N-cyclohexyl-thiophthalimid og andre fra litteraturen kendte retarderingsmidler.

Til anvendelse kan de beskrevne organosilaner i forvejen være tilsat acceleratorerne samt om ønsket også andre tilsætninger til

kautsjukblandingerne eller én eller flere andre bestanddele af disse blandinger, f.eks. fyldstoffet. Det er ikke nogen fordel at hydrolysere organosilanerne før anvendelsen. De beskrevne organosiliciumforbindelser kan dog hensigtsmæssigt, især på grund af den lettere doserbarhed og håndtering, tilblandes en del af det silikatiske fyldstof, der skal anvendes, hvorved de sædvanligvis flydende organosilanter overføres i et pulverformigt forarbejdningsprodukt. Det er eventuelt også muligt, men ikke forbundet med specielle fordele, jævnt at påføre organosilanerne fra deres opløsning på overfladen af fyldstofpartiklerne og føre dem til anvendelse på denne form. De tre eller blot to af de beskrevne fremgangsmåder kan også kombineres.

Fremstillingen af kautsjukblandingerne samt formgivningen og vulkaniseringen sker efter den sædvanlige fremgangsmåde i gummiindustrien. I denne forbindelse henvises f.eks. til litteraturen "Kautschuk-Handbuch", udgivet af dr. Siegfried Boström (Verlag Berliner Union, Stuttgart, 1959) eller A.S.Craig "Rubber Technology" (London, 1963).

Ved fremstillingen af kautsjukblandingerne anvendes der fordelagtigt den såkaldte "upside-down-fremgangsmåde", der også betegnes "Über-Kopf-Mischen". Derved sætter man f.eks. til ælteren til blanding først fyldstoffet eller fyldstofferne, derpå hjælpestofferne og til sidst kautsjukken (én eller flere typer), altså i en anden rækkefølge end ellers sædvanligt.

Industrielle anvendelsesområder for de omhandlede kautsjukblandinger er f.eks:

Tekniske gummiartikler, såsom kabelovertræk, slanger, drivremme, kileremme, transportbånd, valsebelægninger, køretøjs-, især personbil- og lastbil-slidbaner samt -dækkarkasser- og dæksidevægge, dæk til terrængående køretøjer, forsålingsmaterialer til sko, tætningringer, dæmpningselementer og meget andet. De nye kautsjukblandinger har også vist sig egnede til hæfteblandinger til fastere forbindelse af kautsjuk med forstærkningsmaterialer eller forstærkningsindlæg, især fibre, fiberfrembringelser og tråde, f.eks. glas, metal (stål-cord, forzinket eller messingbehandlet) og tekstilmaterialer (polyamid- eller polyestervæv og lignende).

I det følgende gives nogle eksemplervise recepter på de omhandlede kautsjukblandinger med prøvningsresultater, også af vulkanisater deraf, med bedømmelser og sammenligninger af disse resultater. Deri gentages nogle forskellige begreber, hvorfor der anvendes følgende forkor-

telser.

Fortegnelse over de anvendte forkortelser.

Forkortelse	B e t e g n e l s e	målt i
ML 4	Mooney-plasticitet (-viskositet) ved 100°C, normalrotor, prøvningsvarighed: 4 minutter	-
VT	Vulkaniseringstemperatur	°C
ZF	Trækstyrke	kp/cm <sup>2</sup>
M 100	Spændingsværdi ved 100%'s forlængelse	kp/cm <sup>2</sup>
M 200	Spændingsværdi ved 200%'s forlængelse	kp/cm <sup>2</sup>
M 300	Spændingsværdi ved 300%'s forlængelse (moduler)	kp/cm <sup>2</sup>
BD	Brudforlængelse	%
bl.D.	Blivende forlængelse efter brud	%
E	Stødelasticitet	%
SH	Shore-A-hårdhed	-
A	Slid (også "DIN-slid")	mm <sup>3</sup>
Δ T	Varmedannelse. Temperaturstigning (se Goodrichflexometer i det følgende)	°C

#### Prøvenormer

De fysiske prøver blev udført ved stuetemperatur efter følgende normforskrifter:

Trækstyrke, brudforlængelse og spændingsværdi på 6 mm tykke ringe	DIN 53 504
Modstand mod yderligere træk	DIN 53 507
Stødelasticitet	DIN 53 512
Shore-A-hårdhed	DIN 53 505
Massefylde	DIN 53 550
Mooney-prøvning	DIN 53 524
Goodrich-flexometer (bestemmelse af varmedannelsen = heat build-up; Δ T)	ASTM D 623-62
Slid, også kaldt DIN-slid	DIN 53 516
Bestemmelse af gummis trykformforandringsrest	DIN 53 517
Vedvarende knækforsøg (efter De Mattia)	DIN 53 522

Vulkanisaterne blev fremstillet i en dampopvarmet trinpresse ved den angivne vulkaniseringstemperatur. Opvarmningstiderne (vulkaniseringstiderne) er til stadighed de optimale opvarmningstider, bestemt ud fra rheometerkurverne. I eksemplerne er mængderne af blandingbestanddelene angivet i vægtdele.

## Eksempel 1

Der blev fremstillet flere kautsjukblandinger efter følgende grundrecept på konventionel måde i en ælter ved en gennemstrømnings-temperatur på 80°C.

<u>Blandingsbestanddele</u>	<u>Mængde i vægtdøle</u>
Styren-butadien-kautsjuk ("SBR 1500". Fremstiller: Chemische Werke Hüls A.G., Marl)	100
Findelt, højaktiv, fældet kiselsyre ("ULTRASIL <sup>®</sup> VN3" fra DEGUSSA)	50
Stearinsyre	2
Zinkoxid (aktiv kvalitet)	4
Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid	10
Accelerator (mængde og art som angivet i det følgende)	

1. Accelerator: bis-(2-ethylamino-4-diethylamino-triazin-6-yl)-disulfid (forkortelse: V 143)
  2. Accelerator: 2-[bis-(2-oxy-ethyl)-amino]-4,6-bis-mercapto-triazin (forkortelse: V 19)
  3. Accelerator: tetramethylthiuramdisulfid (forkortelse: TMTD).
- Vulkaniseringen skete ved 170°C.

Tabel 1

Accelerator og mængde	ML $\frac{4}{100}^{\circ}\text{C}$	ZF	M 200	M 300	BD	SH	E	A
0,5 dele V 143	97	214	36	77	520	66	39	66
1,0 " V 143	98	254	49	105	495	66	40	69
1,5 " V 143	96	217	51	110	433	67	38	66
2,0 " V 143	95	231	59	129	420	68	39	66
2,5 " V 143	95	213	69	145	373	69	40	72
0,4 dele V 19	103	189	30	58	593	64	39	71
0,8 " V 19	102	189	31	59	583	65	40	71
1,2 " V 19	106	184	33	64	562	66	40	77
1,6 " V 19	108	184	35	67	548	67	39	69
2,0 " V 19	108	146	36	68	478	66	39	71
0,2 dele TMTD	113	233	41	88	505	64	40	62
0,4 " TMTD	108	171	73	146	330	68	42	57
0,6 " TMTD	104	191	92	185	310	70	43	53
0,8 " TMTD	100	147	99	-	248	71	43	57
1,0 " TMTD	98	170	127	-	240	71	44	57

Undersøgelsen viser, at accelerator/silan-forholdet har betydelig indflydelse på de gummitekniske data. Hvad angår modulerne er tetramethylthiuramdisulfid mest virksom. Disulfidet V 143 giver ligeledes udmærkede data.

#### Eksempel 2

Under anvendelse af følgende grundrecept blev der fremstillet yderligere fyldstoffattige styren/butadien-kautsjukblandinger, hvis egenskaber blev målt, hvorefter der ved 170°C blev fremstillet tværbindinger deraf, hvilke produkters egenskaber ligeledes blev målt:

<u>Blandingsbestanddele</u>	<u>Mængde</u>
Styren/butadien-kautsjuk (SBR 1500 <sup>a</sup> . Fremstiller: Chemische Werke Hüls A.G., Marl)	100
Findelt, højaktiv, fældet kiseltsyre ("ULTRASIL <sup>®</sup> VN3" fra DEGUSSA)	40
Stearinsyre	2
Zinkoxid (aktiv kvalitet)	4
Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid	10
Accelerator (diverse)	1

Tabel 2

Anvendt accelerator	ML 4	ZF	M 200	M 300	BD	SH	E	A
4) MBTS <sup>1)</sup>	64	240	51	91	520	69	41	78
5) TMTD <sup>x)</sup>	60	196	98	191	310	73	43	49
6) TMTM <sup>2)</sup>	61	209	78	145	370	72	43	67
7) V 413 <sup>x)</sup>	67	83	47	78	315	70	37	81
8) Blanding af lige <sup>3)</sup> dele MBTS og DPG <sup>3)</sup>	63	223	33	53	720	68	38	75
9) Blanding <sup>4)</sup> af lige dele CBS <sup>4)</sup> og TMTM	66	184	48	80	500	69	38	67

1) MBTS = Di-2-benzothiazyl-disulfid

x) se eksempel 1

2) TMTM = Tetramethylthiurammonosulfid

3) DPG = N,N'-Diphenylguanidin

4) CBS = N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid.

I en testrecept på basis af styren/butadien-kautsjuk ved tværbinding med bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid blev forskellige accelerators og acceleratorkombinationer undersøgt som bestanddele af kautsjukblandingen. Det viser sig, at alle accelerators griber ind i tværbindingen af kautsjukken. De påvirker kvantitativt egenskaberne for de tværbundne produkter. Især tetramethylthiurammonosulfid samt -disulfidet er meget virksomme accelerators. Især de med sidstnævnte accelerator fremstillede tværbindingsprodukter med kiselsyrer som fyldstof udmærker sig ved et højt dataniveau.

### Eksempel 3

Yderligere kautsjukblandinger på basis af naturkautsjuk og følgende grundrecept blev fremstillet og afprøvet:

<u>Blandingsbestanddele</u>	<u>Mængde</u>
Naturkautsjuk SMR 5 <sup>x)</sup>	100
Findelt, højaktiv, fældet kiselsyre (ULTRASIL <sup>®</sup> VN 3" fra DEGUSSA)	50
Stearinsyre	3
Zinkoxid (såkaldt rødsegl-kvalitet)	5
Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid	10
Accelerator (diverse)	1

Fremstillingen af blandingerne 10-21 skete som i de forudgående eksempler på konventionel måde.

Tværbindingen blev udført ved 170°C. Prøvningsresultaterne fremgår af den efterfølgende tabel 3.

x) Standard Malaysian Rubber med maksimalt 0,05% forureninger.

Tabel 3

Anvendt accelerator	ML 4	ZF	M 200	M 300	BD	SH	E	A
10) MBT <sup>1)</sup>	42	182	31	69	508	62	41	143
11) MBTS <sup>+</sup>	42	172	31	68	490	61	41	142
12) TMTD <sup>+</sup>	43	196	44	99	445	60	48	99
13) TMTM <sup>+</sup>	41	164	34	75	465	57	45	114
14) ZDEC <sup>2)</sup>	42	157	39	87	413	59	47	116
15) V 35 <sup>3)</sup>	41	206	37	81	500	61	44	121
16) V 143 <sup>4)</sup>	41	216	37	81	513	63	43	120
17) V 410 <sup>4)</sup>	44	76	13	23	523	52	40	-
18) V 413 <sup>5)</sup>	46	83	19	37	453	58	40	-
19) DPG <sup>+</sup>	45	51	11	19	512	54	38	-
20) CBZ <sup>+</sup>	45	195	35	75	503	61	42	125
21) ETU <sup>6)</sup>	45	63	16	29	448	59	38	-

1) MBT = 2-Mercaptobenzthiazol

+ ) Se eksempel 1

2) ZDEC = Zink-N-diethylidithiocarbamat

3) V 35 = 2-Ethylamino-4-diethylamino-6-mercapto-s-triazin

4) V 410 = 2-Dimethylamino-4,6-bis-dimethylamino-thio-triazin

5) V 413 = Poly-[bis-(2-diethylamino-4-mercapto-triazin-6-yl)-trisulfid]

6) ETU = Ethylthiourinstof.

I denne prøvereccept på basis af naturkautsjuk blev der atter undersøgt forskellige accelerators og deres virkning på egenskaberne af tværbindingerprodukterne. Det viste sig, at alle accelerators griber ind i tværbindingen og påvirker tværbindingerprodukternes egenskaber kvantitativt. Foretrukne accelerators er, som det blev fastslået, disulfider, sulfenamider og især tetramethylthiurammonosulfid samt tetramethylthiuramdisulfid. I særlig grad udmærker de tværbindingerprodukter sig, som blev fremstillet ud fra kautsjukblandinger med den tetrasulfidiske silan og acceleratoren TMTD.

#### Eksempel 4

Til fremstilling af slidbaner til dæk til personbiler blev der atter fremstillet nogle blandinger med forskellige vulkaniseringsaccelerators på basis af følgende grundrecept, hvilke blandinger blev tværbundet, og egenskaberne af blandingerne samt af tværbindingerprodukterne blev målt:

<u>Blandingsbestanddele</u>	<u>Mængde</u>
Styren/butadien-kautsjuk, oliestrukken ( <sup>1</sup> SBR 1712; fremstiller: Chemische Werke Hüls A.G., Marl)	96,5
Polybutadienkautsjuk med højt cis-1,4-indhold ("BUNA CB 10" fra firmaet Bunawerke Hüls, Marl)	30,0
Findelt, højaktiv, fældet kiselsyre ("ULTRASIL <sup>®</sup> VN2" fra DEGUSSA)	75,0
Zinkoxid (rødsegl-kvalitet)	4,0
Stearinsyre	1,2
Højaromatisk blødgørerolie med et størkningspunkt på $\pm 0^{\circ}\text{C}$	12,0
N-Isopropul-N'-phenyl-p-phenylendiamin	1,5
Phenyl- $\beta$ -naphthylamin	1,5
Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid	15,0
Accelerator (diverse)	1,0

Fremstillingen af blandingerne skete ved hjælp af den i det foregående beskrevne upside-down-fremgangsmåde.

Ud fra de forskellige blandinger blev der derpå fremstillet prøveplader med en tykkelse på 6 mm i en etagepresse.

Tværbindingen blev udført ved  $170^{\circ}\text{C}$ .

Afprøvningen af tværbindingerprodukterne gav følgende værdier.

Tabel 4

Anvendt accelerator +)	ML 4	ZF	M 200	M 300	BD	E	SH	A
22) MBT	65	194	42	76	580	38	65	62
23) MBTS	49	186	41	73	555	38	65	59
24) TMTD	49	107	101	-	212	46	72	55
25) TMTM	50	153	79	143	318	43	70	56
26) ZDEC	54	148	82	140	315	43	70	56
27) V 35	54	163	37	66	540	40	61	75
28) V 143	50	106	39	69	403	39	61	75
29) V 410	50	191	33	60	643	38	62	75
30) V 413	52	77	45	75	315	39	66	73
31) DPG	52	151	22	37	765	35	62	95
32) CBS	52	191	35	62	633	36	63	64
34) BA <sup>1)</sup>	51	176	36	64	588	36	66	63
35) HMT <sup>2)</sup>	51	174	33	58	623	35	66	67
36) ETU	52	176	28	48	715	35	64	76
Blanding af lige dele TMTD og MBT	55	113	85	-	243	40	69	51

+ ) Se betydningerne af forkortelserne i de foregående eksempler og tabeller

1) BA = Butyraldehydanilin

2) HMT = Hexamethylentetramin.

Virkningerne af forskellige accelerators blev her undersøgt i en sædvanlig slidbaneblanding til dæk til personbiler, idet slidbaneblandingen var sammenblandet uden elementært svovl, men med en tetrasulfidisk silan på polymerbasis, af en blanding af oliestrukken styren/butadien-kautsjuk og polybutadienkautsjuk med højt cis-1,4-indhold. Indflydelsen af acceleratoren på de med tetrasulfidisk silan tværbundne produkter ligner eller er analog med de resultater, der fremgår af tabel 3 i eksempel 3. Som yderligere fordel ved tværbindingen med bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid skal endvidere fremhæves det væsentligt mindre slid (målt som DIN-slid) for slidbanerne til dæk til personbiler i sammenligning med på konventionel måde vulkaniserede kiselsyreholdige kautsjukblandinger.

#### Eksempel 5

På analog måde blev der fremstillet kautsjukblandinger med følgende grundrecept til frembringelse af slidbaner til dæk til lastbiler, hvorpå der atter ved 170°C blev presset prøveplader, og tværbindingens egenskaber blev undersøgt:

<u>Blandingsbestanddele</u>	<u>Mængde</u>
Naturkautsjuk (Ribbed Smoked Sheets I)	70
Polybutadienkautsjuk med højt cis-1,4-indhold ("BUNA CB 10")	30
Findelt, højaktiv, fældet kiselsyre (ULTRASIL® VN 2" fra DEGUSSA)	55
Zinkoxid (rødsegl-kvalitet)	4
Stearinsyre	2,5
Højaromatisk blødgøreroie med størkningspunkt $\pm 0^{\circ}\text{C}$	8
Poly-2,2,4-trimethyl-1,2-dehydroquinolin	1
N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin	2
Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid	10
Ozonbeskyttelsesvoks, paraffinbasis, størkningspunkt 61-65°C (type "G 35", fremstiller: Lüneburger Wachsbliche GmbH, Lüneburg)	1
Accelerator (diverse)	1

Tabel 5

Anvendt accelerator +)	ML 4	ZF	M 300	BD	bl.D.	E	SH	A
37) MBT	43	164	59	593	19	39	66	76
38) MBTS	41	160	64	555	17	40	66	84
39) TMTD	41	173	124	380	7	49	67	54
40) TMTM	40	167	106	410	7	47	66	55
41) ZDEC	43	176	95	463	9	45	64	53
42) V 35	41	170	63	572	15	42	60	82
43) V 143	39	146	64	517	14	42	59	79
44) V 410	41	113	35	603	26	38	56	128
45) V 413	43	65	49	365	11	40	61	117
46) DPG	39	77	24	603	43	36	55	103
47) CBZ	40	170	61	597	21	42	60	67
48) BA	41	75	32	513	23	37	60	132
49) HMT	40	81	30	543	25	36	58	129
50) ETU	42	109	36	608	37	36	60	96
51) Blanding af li- ge dele TMTD og MBT	42	175	108	423	8	47	65	57

+) Se betydningen af forkortelserne i de foregående eksempler og tabeller.

Atter blev forskellige acceleratorer afprøvet ved tværbinding med en tetrasulfidisk silan på lignende måde som i det foregående eksempel 4 i en lys kautsjukblanding ifølge opfindelsen, denne gang på basis af en blanding af natur- og polybutadienkautsjuk til (slidbaner til) dæk til lastvogne. Man opnår i det væsentlige samme resultater som i eksempel 4, som fremgår af tabel 4. Nogle acceleratorer udviser, målt på modulerne og slidværdierne, særligt gunstige virkninger. Den i disse kautsjukblandinger anvendte højaktive, fældede kiselsyre ("ULTRASIL<sup>®</sup> VN 2") havde en gennemsnitlig primærpartikkelstørrelse på 28 millimikron, en overflade, målt ifølge BET, på 130 m<sup>2</sup> pr. gram og et SiO<sub>2</sub>-indhold på 87 vægt%.

## Eksempel 6

De efterfølgende kautsjukblandinger med numrene 52 til 55 på basis af en blanding af naturkautsjuk og polybutadienkautsjuk (forhold 70:30) med forskellige mængder silan blev sammenlignet med en konventionel blanding indeholdende sod (i stedet for kiselsyre) og svovl, uden silanindhold:

Blandingsbestanddele	Sammenlignings- blanding	Blanding nr. og mængder			
		52	53	54	55
Naturkautsjuk (Ribbed Smoked Sheets I med en Defo-hårdhed på 800)	70	70	70	70	70
Polybutadienkautsjuk med højt cis-1,4-indhold ("BUNA CB 10")	30	30	30	30	30
"ISAF"-sod ("CORAX <sup>®</sup> 6" fra DEGUSSA)	55	-	-	-	-
Findelt, fældet kiselsyre ("ULTRASIL <sup>®</sup> VN 2" fra DEGUSSA)	-	55	55	55	55
Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid	-	5	7,5	10	12,5
Zinkoxid	4	4	4	4	4
Stearinsyre	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Poly-2,2,4-trimethyl-1,2-dehydroquinolin	1	1	1	1	1
N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin	2	2	2	2	2
Ozonbeskyttelsesvoks ifølge eksempel 5	1	1	1	1	1
Højaromatisk blødgøreroilie med størkningspunkt ± 0°C	8	8	8	8	8

(fortsat)

Blandingsbestanddele	Sammenlignings- blanding	Blanding nr. og mængder			
		52	53	54	55
Benzothiazyl-N-sulfen- morpholid	1	2	2	2	2
Svovl	1,5	-	-	-	-

Kautsjukblandingerne havde følgende viskositeter (plasticiteter).

Tabel 6a

Blanding nr.	ML 4 (100°C)
52	60
53	61
54	56
55	55
Sammenlignings- blanding	70

Med stigende silantilsætning falder også viskositeten for kautsjukblandingerne, hvilket er en vigtig forarbejdningsteknisk fordel.

Af de fem blandinger blev der nu ved en tværbindingstemperatur på 165°C på sædvanlig måde i en opvarmelig trinpresse presset plader med en tykkelse på 6 mm, og derpå blev egenskaberne af tværbinding-produkterne målt.

Tabel 6b

Blanding nr.	ZF	M 300	BD	E	SH	A
52	171	51	637	42	54	95
53	198	79	573	42	63	59
54	202	103	492	44	66	49
55	200	116	453	47	68	52
Sammenlignings- blanding	211	85	555	38	61	53

Sammenligningsblandingen er en typisk slidbaneblanding til dæk til lastbiler, der blev benyttet til sammenligning med blandingerne ifølge opfindelsen til samme formål. Det viser sig ved undersøgelse, at allerede blanding 54 - set som et hele - har opnået sammenligningsblandings dataniveau, medens blanding 55 med det her højeste silanindhold dels tydeligt overgår sammenligningsblandingen (modul 300 og elasticitet) og dels også har gunstige slidværdier.

#### Eksempel 7

I yderligere eksempler på kautsjukblandinger ifølge opfindelsen anvendes forskellige silaner. Grundblandingerne havde følgende sammensætning.

<u>Blandingsbestanddel</u>	<u>Mængde</u>
Styren/butadien-kautsjuk ("SBR 1500"; fremstiller "Chem. Werke Hüls, Marl)	100
Findelt, fældet kiseltsyre ("ULTRASIL <sup>®</sup> VN 3" fra DEGUSSA)	50
Stearinsyre	2
Zinkoxid (aktiv, ren)	4
Silan (diverse)	10
Tetramethylthiuamdisulfid	1

56) Som silan: Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid

57) Som silan: Bis-(3-trimethoxysilylpropyl)-trisulfid

58) Som silan: Bis-(3-trimethoxysilylpropyl)-disulfid

Egenskaberne af de på konventionel måde fremstillede kautsjukblandinger og de deraf ved 170°C opnåede tværbindinger fremgår af den efterfølgende tabel.

Tabel 7

Blanding nr.	VZ	ML 4	ZF	M 300	BD	E	SH
56	20	73	197	187	313	41	76
57	20	--	183	145	353	40	80
58	20	79	231	83	570	41	74

I en styren/butadien-kautsjuk indeholdende testrecept blev det eftervist, at forskellige ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen an-

vendte polysulfidiske silaner er virksomme, også når disse anvendes i samme vægtmængder, hvilket i den angivne rækkefølge betyder et aftagende svovlindhold.

## Eksempel 8

To yderligere blandinger ifølge opfindelsen uden indhold af svovl (59 og 60) på basis af en blanding af styren/butadien- og polybutadien-kautsjuktyper og med relativt store andele af fyldstof og blødgørerolie til slidbaner til dæk til personbiler samt vulkanisatorer deraf blev sammenlignet med en konventionel kautsjukblanding, der i stedet for kiselsyre og silan indeholdt sod og svovl. De to blandinger ifølge opfindelsen 59 og 60 adskiller sig i det væsentlige ved anvendelsen af forskellige fyldstoffer.

<u>Blandingsbestanddele</u>	M æ n g d e		
	Blanding nr. 59	Blanding nr. 60	Sammen- lignings- blanding
Styren/butadien-kautsjuk ("SBR 1500"; fremstiller: Chem. Werke Hüls A.G., Marl)	70	70	70
Polybutadienkautsjuk med højt cis-1,4-indhold ("BUNA CM 10")	30	30	30
"ISAF"-sod ("CORAX" 6 fra DEGUSSA )	-	-	75
Findelt, fældet kiselsyre ("ULTRASIL" VM 2 fra DEGUSSA )	75	-	-
Pyrogent udvundet ren kiselsyre ("AEROSIL" 130" fra DEGUSSA)	-	75	-
Zinkoxid (aktiv)	4	4	4
Stearinsyre	1,2	1,2	1,2
Naphthenisk blødgørerolie med et størkningspunkt på -28°C	38,5	38,5	38,5
Phenyl-β-naphthylamin	1,5	1,5	1,5
N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin	1,5	1,5	1,5
Bis-(3-triethoxysilylpropyl)- tetrasulfid	15	14	-
N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid	2,0	2,0	1,2
Svovl	-	-	1,6

De målte egenskaber for blandingerne og deres tværbindinger fremgår af den efterfølgende tabel 8.

Tabel 8

	Blanding nr. 59	Blanding nr. 60	Sammenlignings- blanding
ML 4 (100°C)	39	36	50
VT	165°C	170°C	165°C
ZF	140	161	143
M 300	74	70	52
BD	465	550	602
E	39	33	26
SH	65	68	56
A	69	47	79
Δ T	63	62	133

Tallene i tabel 8 viser overlegenheden af kautsjukblandingerne ifølge opfindelsen i forhold til sammenligningsblandingen. Således har kautsjukblandingerne ifølge opfindelsen en væsentligt ringere Mooney-viskositet (ML 4). De deraf fremstillede, tværbundne produkter har en højere iturivningsstyrke (ZF), højere moduler (M 300), bedre stødelasticitet (E) og en højere slidmodstand (mindre slid A) og, hvilket er fordelagtigt, en meget mindre varmedannelse (Δ T).

Af disse grunde blev der fremstillet dæk til personbiler med slidbaner af blanding 59 og af sammenligningsblandingen, og disse dæk blev derpå afprøvet i vejforsøg og på is. Der viste sig ved næsten samme vej-slidforhold (6000 km, 50% på motorveje og 50% på Bundesstrassen i begge retninger) et tydeligt bedre is-skridforhold for dækket (slidbanen) for blandingen ifølge opfindelsen (nr. 59). Således blev der f.eks. ved cirkelprøven på isbanen for dækkene af blanding 59 fundet en værdi på 118%, i forhold til værdien på 105% for dækkene af sammenligningsblandingen, begge baseret på standarddæk af en i lige så høj grad med "ISAF"-sod fyldt, med svovl vulkaniseret kautsjukblanding på basis af olieforstrukket styren/butadien- og polybutadien-kautsjuk med den fastlagte sammenligningsværdi på 100%.

#### Eksempel 9

De følgende to blandinger ifølge opfindelsen, nr. 61 og 62, på basis af en blanding af styren/butadien- og polybutadien-kautsjuk, indeholdende som tværbindingssystem en tetrasulfidisk silan og tetramethylthiuramdisulfid, samt på den ene side et kiselsyrefyldstof (nr. 61), på den anden side en blanding af sod og kiselsyre (nr. 62), sammenlignes med en konventionel, men så vidt mulig tilsvarende sammen-

sat kautsjukblanding, der indeholder sod som det eneste fyldstof og et sædvanligt vulkaniseringssystem indeholdende elementært svovl.

Blandingsbestanddele	M æ n g d e		
	Blanding nr. 61	Blanding nr. 62	Sammenlig- ningsblanding
Styren/butadien-kautsjuk, oliestrukket ("SBR 1712")	96,5	96,5	96,5
Polybutadienkautsjuk med højt cis-1,4-indhold ("BUNA CB 10")	30	30	30
"ISAF"-sod (BET-overflade 120 m <sup>2</sup> /g. Middelpartikkel- størrelse 21 millimokron. "CORAX <sup>®</sup> 6" fra DEGUSSA)	-	37,5	75
Aktiv, faldet kiselsyre ("ULTRASIL <sup>®</sup> VN 2")	75	37,5	-
Zinkoxid, ren	4	4	4
Stearinsyre	1,2	1,2	1,2
Blødgørerolie, højaromatisk, størkningspunkt ± 0°C	12	12	12
Phenyl-β-naphthylamin	1,5	1,5	1,5
N-Isopropyl-N'-phenyl-p- phenylendiamin	1,5	1,5	1,5
Bis-(3-triethoxysilylpropyl)- tetrasulfid	7	3,5	-
N-tert-butyl-2-benzthiazyl- sulfenamid	-	-	1,2
Tetramethylthiuramdisulfid	0,5	0,5	-
2-Diethylamino-4,6-bis- phthalimido-thiotriazin	2	2	-
Svovl	-	-	1,6

Blandingerne og deres tværbindingsprodukter udviste følgende egenskaber (vulkanisering ved 165°C):

Tabel 9a

	Blanding nr. 61	Blanding nr. 62	Sammenlignings- blanding
ML 4	68	70	71
$D_{\infty} - D_a$ <sup>1)</sup>	0,578	0,598	0,570
Reversion <sup>2)</sup>	ingen	ingen	17
ZF	210	184	177
M 200	34	40	34
M 300	63	75	69
BD	600	550	570
E	34	31	29
SH	59	61	60
A	68	69	60
$\Delta T$	85	77	136
Blivende formforandring (i %)	-	5,0	19,7

1) Drejningsmomentforskel (et mål for tværbindingsudbyttet, målt med et rheometer ved 165°C i mkp)

2) Nedgang i tværbindingsudbyttet  $D_{\infty} - D_a$  1 time efter opnåelse af maksimumet.

De to blandinger ifølge opfindelsen, nr. 61 og 62, indeholder en forholdsvis mindre del af et triazinsulfenimid af en dicarboxylsyre, hvilket bevirker den fordel, at mængden af oligosulfidisk silan nedsættes, uden at der dermed sker en forringelse af de samlede gummitekniske egenskaber. I forhold til sammenligningsblandingen har kautsjukblandingerne ifølge opfindelsen og deres tværbindingsprodukter højere moduler, højere iturivningsstyrker, bedre stødelasticiteter, mindre varmedannelse og mindre blivende formforandring (flexometerafprøvning).

Yderligere vigtige fordele tilvejebringer blanding nr. 62, der som fyldstof indeholder en blanding af sod og kiseltsyre. I forhold til sammenligningsblandingen og vulkanisatet deraf udviser den tydeligt bedre gummitekniske egenskaber (tabel 9a og 9b) og især bedre ældningsegenskaber for tværbindingsprodukterne (tabel 9c).

Tabel 9b

	Blanding nr. 62	Sammenlignings- blanding
Trykformforandringsrest (Compression Set B. 70 timer/100°C) i %	43,0	47,7
Flexometerafprøvning:		
Statisk formforandring i %	5,1	8,4
Dynamisk formforandring i %	8,4	24
Blivende formforandring i %	5,0	19,7
De-Mattia-afprøvning.		
Revnevækst målt i 1000 bøjninger:		
2 til 4 mm	0,83	0,74
4 til 8 mm	3,20	2,30
8 til 12 mm	6,95	4,64
Brud ved	48,9	28,5

Afprøvningskerne med Goodrich-flexometeret udføres med en slaglængde på 0,25 tommer, ved en frekvens på 30 Herz, en specifik belastning på 11 kg, ved stuetemperatur og i løbet af 25 minutter.

Knækafprøvningen (vedvarende knækforsøg efter De Mattia) på revnevæksten 2-4 mm osv. er beskrevet i DIN-norm nr. 53 522, blad 3 og svarer til ASTM D 813/1965 eller Draft ISO-Recommendation No. 173.

Efter ældning i varmluftskab i 3 dage ved 100°C opnåedes følgende værdier.

Tabel 9c

	Blanding nr. 62	Sammenlignings- blanding
ZF	176	149
M 200	47	81
M 300	85	135
BD	543	332
SH	62	70
A	97	98

Overlegenheden af de ældede tværbindingsprodukter af blandingen ifølge opfindelsen i forhold til ældede tværbindingsprodukter af sammenligningsblandingen fremgår tydeligt af talværdierne. Den samme overlegenhed ses af tallene i tabel 9c. Disse kendsgerninger viser en overraskende og værdifuld teknisk effekt.

Ved afprøvningen på isbanen opnåedes for dækkene med slidbaneblanding nr. 62 ved cirkelprøven en værdi på 131% i forhold til stan-

darddæk, hvis måleresultat atter blev sat til 100%; ved bremseforsøget blev der opnået en værdi på 118% (se eksempel 11 angående udførelse af disse afprøvninger).

#### Eksempel 10

Den følgende blanding ifølge opfindelsen, nr. 63, er særlig egnet til fremstilling af slidbaner til dæk til lastbiler og sammenlignes igen med en analog kautsjukblanding med samme høje fyldstofindhold ifølge teknikens stade.

<u>Blandingsbestanddele</u>	<u>M æ n g d e</u>	
	Blanding nr. 63	Sammenlignings- blanding
Naturkautsjuk ("RSS 1", Defo 800)	70	70
Polybutadienkautsjuk med højt cis-1,4-indhold ("Buna CB 10")	30	30
"ISAF"-sod ("Corax" <sup>®</sup> 6")	27,5	55
Aktiv, fældet kiselsyre ("Ultrasil" <sup>®</sup> VN 3") med en BET- overflade på 210 m <sup>2</sup> /g og en mid- delprimærpartikkelstørrelse på 18 millimikron	27,5	-
Stearinsyre	2	2
Zinkoxid	5	5
Højaromatisk blødgøreroilie med et størkningspunkt på 0°C	8	8
Phenyl-β-naphthylamin	1	1
Phenyl-α-naphthylamin	0,5	0,5
N-Isopropyl-N'-phenyl-p- phenylendiamin	0,8	0,8
Bis-(3-triethoxysilylpropyl)- tetrasulfid	3	-
Benzothiazol-2-sulfenmorpholid	-	1
Tetramethylthiuramdisulfid	0,6	-
2-Diethylamino-4,6-bis- phthalimido-thiotriazin	3	-
Svovl	-	1,5

Mooney-viskositeten (100°C) for blanding 63 blev bestemt til 76, og sammenligningsblandingsviskositet til 77.

Tværbindingen skete ved 145°C. Egenskaberne af de tværbundne produkter (ikke ældede såvel som efter ældningsprocessen) fremgår af den efterfølgende tabel.

Tabel 10a

	Blanding nr. 63		Sammenligningsblanding	
	ikke-ældet	efter ældning 3 dage ved 100°C	ikke-ældet	efter ældning 3 dage ved 100°C
ZF	184	143	226	118
M 100	20	22	21	36
M 200	55	60	58	96
M 300	104	112	109	x)
BD	450	363	528	240
E	49	48	43	44
SH	64	65	65	71

x) ikke til at bestemme.

Bestemmelsen af trykformforandringsresten, afprøvningen i Goodrich-flexometeret (analogt med eksempel 4) og De-Mattia-afprøvningen på revnevæksten (med indstikning) gav følgende værdier:

Tabel 10b

Prøvemåde	Blanding nr. 63	Sammenligningsblanding
Goodrich-flexometer-afprøvning		
Varmedannelse $\Delta T$	65	79
Statisk formforandring	3,8	1,6
Dynamisk formforandring	8,7	18,3
Blivende formforandring	5,6	11,3
De-Mattia-afprøvning (i 1000 bøjninger)		
2-4 mm	14,8	1,8
4-8 mm	65,7	2,6
8-12 mm	150,9	4,8

Den tekniske overlegenhed af tværbinding produkterne af blanding nr. 63 ifølge opfindelsen i forhold til tværbinding produkterne af sammenligningsblandingen fremgår meget klart af måleværdierne fra tabellerne 10a og 10b. De tydeligt bedre værdier for de dynamiske egenskaber (Goodrich-flexometer-afprøvning) skal fremhæves. Således ligger varmedannelsen ca. 14° lavere; endvidere skal fremhæves de meget bedre værdier, der resulterer fra De-Mattia-afprøvningen; ved samme værdier for modulerne og Shore-hårdhederne er de pågældende værdier for de tværbundne produkter af blandingen ifølge opfindelsen

mange gange højere (gunstigere).

Varmluftældningen udviser ligeledes en tydelig overlegenhed, idet f.eks. Shore-hårdhederne for tværbinding produkterne af blandingen ifølge opfindelsen ved ældning kun tiltager med et point, medens sammenligningsblandingen fører til 6 points højere Shore-hårdheder. Endvidere tager såvel iturivningsstyrken som brudforlængelsen som følge af ældningen af i betydelig ringere grad.

#### Eksempel 11

I det følgende sammenlignes to kautsjukblandinger ifølge opfindelsen, nr. 64 og nr. 65, som er blevet tværbundet uden elementært svovl, med den hidtil ukendte tværbindingmiddelkombination, med to på konventionel måde vulkaniserede kautsjukblandinger. Tværbindingen af de hidtil ukendte kautsjukblandinger udvirkes her med en hidtil ukendt kombination af oligosulfidisk silan, en thiuramaccelerator og et triazinsulfenimid af en dicarboxylsyre i nærværelse af et kisel-syrefyldstof.

Blandingsbestanddele	Blandinger			
	nr. 64	Sammenligning	nr. 65	Sammenligning
Styren/butadien-kautsjuk, olie-strukken ("SBR 1778"; fremstiller: Chem. Werke Hüls A.G., Marl)	68,8	68,8		
Styren/butadien-kautsjuk, olie-strukken ("SBR 1712", se eksempel 4)			68,8	68,8
Polybutadien-kautsjuk ("Buna CB 10")	50	50	50	50
Aktiv, fældet kisel-syre ("Ultrasil <sup>®</sup> VN 2", se eksempel 5)	114	114	114	114
Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid	6	6	8	8
Zinkoxid	3	3	3	3
Stearinsyre	1	1	1	1
Naphthenisk blødgørerolie (størkningspunkt $-28^{\circ}\text{C}$ )	50,2	50,2	-	-
Højaromatisk blødgørerolie (størkningspunkt $\pm 0^{\circ}\text{C}$ )	-	-	50,2	50,2
Phenyl- $\beta$ -naphthylamin	1,2	1,2	1,2	1,2

Blandingsbestanddele	Blandinger			
	nr. 64	Sammen- ligning	nr. 65	Sammen- ligning
N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin	1,2	1,2	1,2	1,2
N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenamid	-	1,2	-	1,2
Diphenylguanidin	-	2,8	-	2,8
Tetramethylthiurammonosulfid	1,2	0,1	-	0,1
Tetramethylthiuramdisulfid	1,2	-	1,2	-
2-Diethylamino-4,6-bis-phthalimido-thiotriazin	2	-	2	-
Svovl	-	2	-	2

For disse kautsjukblandinger og deres tværbindingsprodukter opnåedes følgende værdier ved de forskellige afprøvninger.

Tabel 11a

	Blandinger			
	nr. 64	Sammen- ligning	nr. 65	Sammen- ligning
Rheometerafprøvning (165°C): $D_{\infty} - D_a$ 1)	0,418	0,662	0,432	0,739
ML 4	78	54	85	59
Efter tværbinding ved 165°C; 15 minutter				
ZF	104	125	140	150
M 200	33	35	33	32
M 300	54	60	54	55
BD	510	520	610	622
E	32	31	35	31
SH	66	67	67	68
A	75	89	72	100
Prøveresultater med Goodrich- flexometer (samme betingelser som i eksempel 9)				
$\Delta T$	69	79	70	79
Statisk kompression	10,1	12,2	9,0	10,7
Dynamisk kompression	23,2	22,9	18,9	22,1
Blivende formforandring	11,0	18,7	11,5	19,9

1) Se betydningen i eksempel 9, tabel 9a

Skønt der kan fastslås forskelle mellem måletallene for blanding nr. 64 og nr. 65 ifølge opfindelsen og deres tværbindingsprodukter og måletallene for tværbindingsblandingerne og deres vulkaniseringsprodukter, der blev vulkaniseret ifølge teknikens stade med svovl og vulkaniseringsacceleratorer i nærværelse af en oligosulfidisk silan, bemærkes der dog ved betragtning af samtlige de målte egenskaber ifølge disse måletal en bemærkelsesværdig overensstemmelse mellem de sammenlignelige kautsjukblandinger. Der indtræder vigtige forskelle efter ældning af tværbindingsprodukterne, idet tværbindingsprodukterne af kautsjukblandingerne ifølge opfindelsen har tydeligt bedre egenskaber, med lignende resultater som i eksempel 10 (tabel 10) til følge.

Af de fire kautsjukblandinger blev der nu fremstillet slidbaner og med disse slidbaner dæk til personbiler. Alle disse dæk blev afprøvet i en udstrakt praktisk afprøvning for deres egnethed som vinterdæk. Især blev dækkenes skridningsforhold på is samt på våd asfaltvej undersøgt og målt.

Afprøvningen skete med den samme personbil. Dæksættene havde alle samme profil. Der blev først kørt på is på en cirkelbane med en virksom diameter på 20 m (cirkelbaneforsøg, 6 målte rundetider ( $t$ ), hvoraf de tre sidste blev vurderet). Måleværdi er gnidningskoefficienten  $\mu_K$ , beregnet efter formlen

$$\mu_K = \frac{4\pi^2 r}{g \cdot t^2}$$

For det andet blev der udført bremseforsøg ved en udgangshastighed på 20 km/h med fuld blokering på isbane. Måleværdi er gnidningskoefficienten  $\mu_B = \frac{\bar{b}}{g}$ . [ $\bar{b}$  = gennemsnitlig bremseacceleration i  $m/s^2$ ,  $g$  = tyngdeaccelerationen =  $9,81 m/s^2$ ]. Kunstisen havde en temperatur på overfladen på  $-5^\circ C$ . Lufttemperaturen i 0,8 meters højde over isoverfladen androg  $2-4^\circ C$ .

Afprøvningen af dækkene på våd kørebane skete på en ved overrisling vandbelagt, med asfaltbelægning forsynet gade. Ved bremseforsøgene på denne vandbelagte kørebane blev der kørt med udgangshastigheder på 50, 70 og 90 km/h, og derpå blev der udført fuldblokeringsmålinger. Bremsevejen blev målt i meter, den gennemsnitlige forsinkelse blev bestemt, og deraf blev gnidningskoefficienten  $\mu$  beregnet.

Før og efter køreforsøgene blev der udført sammenligningsforsøg med standarddæk, der havde samme profil som de afprøvede nye dæk. Således blev det sandsynliggjort, at der - under ens ydre betingelser - blev målt pålidelige sammenligningsværdier. De med standarddækkene målte middelværdier blev fastsat til 100%.

Af de målte gnidningsværdier opnåedes følgende bedømmelser.

Tabel 11b

Prøvningsart	Blanding nr. 64	Sammenligningsblandning	Blanding nr. 65	Sammenligningsblandning
1. Skridningsforhold på is (-4°C)				
1.1 Cirkelforsøg $\mu_K =$	0,112	0,099	0,092	0,088
1.2 Cirkelforsøg i forhold til standarddæk (=100%)	145%	129%	120%	115%
1.3 Bremsforsøg $\mu_B =$	0,085	0,078	0,080	0,076
1.4 Bremsforsøg i forhold til standarddæk (=100%)	130%	122%	124%	117%
2. Skridningsforhold på våd asfaltgade ved en udgangshastighed på				
2.1 50 km/h $\mu =$	0,310	0,288	0,341	0,338
i forhold til standarddæk (=100%)	101%	94%	111%	110%
2.2 70 km/h $\mu =$	0,265	0,276	0,282	0,274
i forhold til standarddæk (=100%)	93%	97%	99%	96%
2.3 90 km/h $\mu =$	0,253	0,238	0,261	0,252
i forhold til standarddæk (=100%)	94%	88%	97%	94%

Procentværdierne i denne tabel opnås atter ved sammenligning med standarddæk (= 100%). I denne forbindelse henvises til eksempel 8.

#### Eksempel 12

Endnu to kautsjukblandinger ifølge opfindelsen, der som fyldstof indeholdt en blanding af en fædet kiselsyre og en "ISAF"-sod, og som i første del af eksemplet blev sammenlignet med en blanding indeholdende det samme kiselsyrefyldstof og silan ifølge teknikens

stade, udviser uventede, fremragende tekniske virkninger.

a)

Blandingsbestanddele	Blanding nr. 66	Blanding nr. 67	Sammenligningsblanding
Styren/butadien-kautsjuk, olie-strukket ("SBR 1778"; fremstiller: Chem. Werke Hüls A.G., Marl)	68,8	68,8	68,8
Polybutadien-kautsjuk ("Buna CB 10")	50	50	50
"ISAF"-sød ("Corax <sup>®</sup> 6")	57	38	-
Aktiv, fældet kiselsyre ("Ultrasil <sup>®</sup> VN 2", se eksempel 5)	57	76	114
Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid	4	6	6
Zinkoxid	3	3	3
Stearinsyre	1	1	1
Naphthenisk blødgørerolie (størkningspunkt -28°C)	50,2	50,2	50,2
Phenyl-β-naphthylamin	1,2	1,2	1,2
N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin	1,2	1,2	1,2
N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenamid	-	-	1,2
Diphenylguanidin	-	-	2,8
Tetramethylthiurammonosulfid	-	-	0,1
Tetramethylthiuramdisulfid	0,8	0,8	-
2-Diethylamino-4,6-bis-phthalimido-thiotriazin	2	2	-
Bis-(2-ethylamino-4-diethylamino-triazin-6-yl)-disulfid	1	1	-
Svovl	-	-	2

For disse kautsjukblandinger og deres tværbindingsprodukter gav de forskellige afprøvninger følgende resultater.

8

Tabel 12a

	Blanding nr. 66	Blanding nr. 67	Sammenligningsblanding
ML 4	64	66	54
Efter tværbinding ved 165°C			
ZF	102	105	132
M 100	15	18	17

Tabel 12 a (fortsat)

	Blanding nr.		Sammenlignings- blanding
	66	67	
M 200	32	36	35
M 300	56	61	61
BD	475	465	528
E	24	27	30
SH	62	66	67

Efter ældning af tværbindingerprodukterne i 3 dage ved 100°C i en varmluftovn opnåedes følgende værdier.

Tabel 12b

	Blanding nr.		Sammenlignings- blanding
	66	67	
ZF	91	102	93
M 100	19	21	35
M 200	40	46	82
M 300	68	76	+) )
BD	390	390	220
E	25	28	33
SH	62	65	79

+) ikke til at bestemme.

Efter den på samme måde udførte ældning på 7 dage ved 100°C blev der for blandingerne ifølge opfindelsen målt bedre værdier end for sammenligningsblandingen ifølge tabel 12b, altså efter en ældning på kun 3 dage.

For tværbindingerprodukterne af blandingerne ifølge opfindelsen, nr. 66 og 67, opnåede f.eks. efter den nævnte ældning på 7 dage brudforlængelser på 315%, moduler (300%'s forlængelse) på 81 og 90 kp/cm<sup>2</sup> og Shore-hårdheder på 66 og 69.

Ved betragtning af niveauet for samtlige data for blandingerne ifølge opfindelsen, nr. 66 og 67, især ved inddragning af ældningsprocesserne, kan man våge det udsagn, at det hidtil ikke var muligt at opnå dette kvalitetsniveau med nogen kendte kautsjukblandinger. Det viser sig særligt tydeligt af de følgende måleværdier for udskridningsmodstanden på isbane og våd gade for vinterdæk, der har slidbaner af de to kautsjukblandinger ifølge opfindelsen.

I forsøg analoge med det i eksempel 11 før tabel 11b beskrevne,

opnåedes følgende måleværdier.

Tabel 12c

Prøvemåde	Blanding nr.	
	66	67
1. Skridningsforhold på is (-5°C)		
1.1 Cirkelforsøg i forhold til standarddæk (= 100%)	189%	185%
1.2 Bremsforsøg i forhold til standarddæk (= 100%)	136%	134%
2. Skridningsforhold på med vand overrislet gade		
2.1 med en asfaltbelægning ved en udgangshastighed på		
50 km i timen	104%	103%
70 km i timen	102%	96%
90 km i timen	98%	92%
2.2 med en betonbelægning ved en udgangshastighed på		
50 km i timen	108%	100%
70 km i timen	98%	98%
90 km i timen	94%	96%

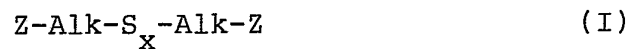
Standard- eller sammenligningsdækkene havde slidbaner af sammenligningsblandingen ifølge eksempel 9 og de samme profiler som de afprøvede dæk af blandingerne nr. 66 og 67. Sammenligningsafprøvnin-  
gerne skete før og efter afprøvnin-  
gerne med de nye dæk, altså prak-  
tisk taget under de samme betingelser.

Sammenlignet med de ligeledes på isbane og våd gade afprøvede vinterdæk af blandingerne nr. 64 og 65 udviser vinderdækkene af blandedingerne nr. 66 og 67 endnu bedre værdier, især ved afprøvningen på isbanen.

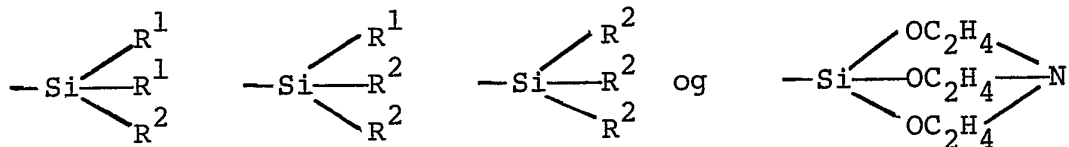
## P A T E N T K R A V

Tværbindelig blanding på basis af kautsjuk, organosilaner og silikatiske fyldstoffer, k e n d e t e g n e t ved, at den består af:

- mindst én naturlig eller syntetisk kautsjuk;
- 1-300 vægtdele af mindst ét silikatisk fyldstof;
- 0-300 vægtdele sod;
- 0,02-10 vægtdele af en sædvanlig vulkaniseringsaccelerator; idet de under b), c) og d) angivne vægtdele hver er baseret på 100 vægtdele kautsjuk;
- 0,2-40 vægtdele for hver 100 vægtdele silikatisk fyldstof af mindst én organosilan med den almene formel I:



hvor i Z står for grupperne



i hvilke

$\text{R}^1$  betegner en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer, en cycloalkylgruppe med 5-8 carbonatomer eller en phenylgruppe; og

$\text{R}^2$  betegner en alkoxygruppe med 1-4 carbonatomer, en cycloalkoxygruppe med 5-8 carbonatomer eller en phenoxygruppe;

idet herved  $\text{R}^1$  og  $\text{R}^2$  hver kan være ens eller forskellige;

Alk betegner en divalent, ligekædet eller forgrenet, eventuelt cyklisk carbonhydridgruppe med 1-8 carbonatomer; og

x er et tal med værdien 2,0-6,0;

og eventuelt

f) sædvanlige tilsætningsstoffer.