

3996 - 30/30/400  
R 112 859 IV c/39 b

Rhenania-Ossag  
Mineralölwerke Aktiengesellschaft  
und  
METALLGESELLSCHAFT  
Aktiengesellschaft

004934

204

Verfahren zur Herstellung von für die Erzeugung von Kautschuk-  
waren geeigneten Mischungen.

Es ist bekannt, Mineralöle oder aus Mineralölprodukte gewinnbare Stoffe, wie z.B. Vaseline, Paraffine und dergl. Kautschukmischungen als Weichmacher zuzusetzen; diese Zusätze sind jedoch nicht vulkanisierbar und können deshalb nicht in erheblichen Mengen eingearbeitet werden, weil grössere Zusätze dieser Art zu starke Erweichungseffekte hervorbringen, bzw. zu einem Ausschwitzen aus den Vulkanisaten führen würden.

Unsere Erfindung betrifft demgegenüber ein Verfahren von für die Erzeugung von Kautschukwaren geeigneten Mischungen aus Kautschuk bzw. kautschukartigen Materialien mit Zusatzstoffen, das darin besteht, dass man in diesen Mischungen als Zusatzstoff Verbindungsgemische verwendet, wie man sie durch Zersetzung der teerartigen Rückstände (Sludge), die bei der Polymerisation von ungesättigten, flüssigen oder gasförmigen, organischen Verbindungen zu mineralölartigen Produkte (Schmieröle u.s.w.) in Anwesenheit von kondensierend wirkenden anorganischen Halogenverbindungen (Borfluorid u.s.w. Aluminiumchlorid) anfallen, mit geeigneten Zersetzungsmitteln erhält.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Kohlenwasserstoffe, die man z.B. erhält, wenn man den bei der Polymerisation von olefinhaltigen Spaltdestillaten zu Schmierölen mit Aluminiumchlorid als Kontakt anfallenden Sludge mit Wasser oder Alkalien zerlegt, unterscheiden sich grundsätzlich von den natürlichen Mineralölen dadurch, dass sie in Schwefelsäure weitgehend oder restlos löslich sind. Sie sind chemisch charakterisierbar als höhermolekularen, praktisch schwefelfreie Kohlenwasserstoffe mit hochaktiven Zentren. Durch Erhitzen mit kleinen Mengen Schwefel bilden sie höherviskose Derivate oder Polymerisationsprodukte.

Infolge ihres Bindungsvermögens für Schwefel können sie in verhältnismässig grossen Mengen den Kautschukmischungen einverleibt werden, ohne diese nachteilig zu beeinflussen.

Durch den Zusatz der erfindungsgemässen Verbindungen zu Kautschukmischungen werden vorteilhafte Wirkungen sowohl bei der Verarbeitung der rohen Mischung als auch bei den Eigenschaften der Vulkanisate erzielt. Die Substanzen haben eine ausgezeichnet erweichende und auf die Füllstoffe dispergierende Wirkung. Besonders kommt dies zum Ausdruck bei schwer zu mastizierenden Kautschukarten wie Buna S. Es zeigt sich hierbei, dass erhebliche Zusatzmengen möglich sind ohne einen stärkeren Abfall der Festigkeitswerte, sodass die Substanzen bis zu einem gewissen Grad als Streckmittel für Kautschuk in Frage kommen.

Die Vulkanisate zeigen auch bei Überdosierung von Schwefel keine Ausblühungserscheinungen, was offenbar auf das Bindungsvermögen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe für Schwefel zurückzuführen ist. Sie wirken sich ferner in keiner Weise nachteilig für die Alterung der Vulkanisate aus.

Die Produkte können in vulkanisierten oder unvulkanisierten Zustand verarbeitet werden. Im ersten Falle erhöhen sie die Klebkraft des Kautschuks und der kautschukartigen Stoffe und verhindern das Eintrocknen derselben. Infolgedessen eignen sich die erfindungsgemässen Zusatzstoffe auch zur Herstellung von beispielsweise Verschluss- und Isolierband.

Die anzuwendenden Kohlenwasserstoffe können durch geeignete Destillations- und Raffinationsmassnahmen in heller Farbe hergestellt werden und sind infolgedessen auch geeignet zur Herstellung heller Kautschukmischungen, wobei man den Helligkeitsgrad durch Zusatz von weissen Pigmentstoffen noch erhöhen kann.

Die genannten Kohlenwasserstoffe können statt mit Naturkautschuk auch mit auf synthetischem Wege hergestellten Kunstkautschuksorten verarbeitet werden, in denen sich ähnliche Wirkungen erzielen lassen wie in den Naturkautschukmischungen. Gerade hier kann vor allem die Weichmacherwirkung von grossem Wert werden, da - wie zuvor gesagt - die Verarbeitung schwer mastizierbarer Kautschuksorten (s.B. Buna, Duprene) wesentlich

erleichtert wird. Aber auch synthetische Kautschuksorten, die den heutigen hohen Anforderungen nicht genügen, (Methylkautschuk) können erfindungsgemäss durch Zusatz der in Frage stehenden Verbindungsgemische verbessert und vor vorzeitigen Altern und Spröden werden geschützt werden.

Andere Anwendungsgebiete, die für die neuen Kohlenwasserstoffgemische in Frage kommen, sind z.B. die Herstellung von Kunstmassen, die Linoleum-, Oeltuch- und die Kunstlederindustrie, überhaupt alle Gebiete, in denen die Herstellung z.B. von elastischen, isolierenden und imprägnierten Erzeugnissen erreicht werden soll.

Die erfindungsgemässen Zusatzstoffe eignen sich auch zur Regenerierung von Kautschukmischungen aller Art, wobei sie gegebenenfalls auch in Emulsionsform angewendet werden können. Durch Destillation und gegebenenfalls nachfolgende Raffination, sowie durch Behandeln mit selektiven Lösungsmitteln lassen sich die besonders wertvollen Anteile in den einzelnen Fraktionen anreichern.

Besonders geeignet für Spezialzwecke, wie sie z.B. in unserer Patentanmeldung R. 109 982 beschrieben sind, ist der bei der Destillation verbleibende bitumenartige, asphaltenfreie Rückstand.

Die Erfindung wird im Folgenden an Hand von Anwendungsbeispielen näher erläutert. Für die Vergleichsversuche wurde eine Mischung folgender Zusammensetzung verwendet

	100	Teile	Buna S (Defo ca. 800)
	47	"	Russ CK 3
	4.7	"	Zinkoxyd
2 bzw.	2.2	"	Schwefel
	1.9	"	Stearinsäure
	1.25	"	Beschleuniger (Vulkazit AZ)
10 bzw.	20	"	Zusatz gemäss der Erfindung bzw. an Edeleanu-Extrakt

Die Mischung wurde jeweils in üblicher Weise vulkanisiert und zwar jeweils bei dem Vulkanisationsoptimum (40-50 Min. bei 138°C).

Bei der Mischung a wurde ein erfindungsgemäss hergestelltes synthetisches Öl von der Viskosität  $\text{cp}/20^\circ = 9000$  verwendet.

Bei der Mischung b wurde ein höhermolekulares synthetisches Öl gemäss der Erfindung von der Viskosität  $\text{cp}/20^\circ = 200\ 000$  verwendet.

Die beiden synthetischen Öle sind stark ungesättigt; die Jodzahl des Oeles a ist 96, die des Oeles b 66. Die Öle lösen sich praktisch völlig in 96 %iger Schwefelsäure.

Die Mischung e enthielt zum Vergleich als Zusatzstoff ein bei der Raffination der Schwerölfraction von Erdöl nach dem Edeleanuverfahren erhaltenes ungesättigtes Öl und zwar den zwischen  $200^\circ$  und  $300^\circ$  C im Vakuum von 12 mm Hg übergehenden Anteil, der als Weichmacher für Buna erfahrungsgemäss besonders günstige Eigenschaften aufweist.

Die bei der Vulkanisation erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

% Zusatz gemäss d. Erfindung bzw. an Edeleanuextrakt	a		b		c	
	10%	20%	10%	20%	10%	20%
Plastizität (Defo)	1525	1050	1700	1200	1600	1100
Reissfestigkeit kg/cm <sup>2</sup>	265	255	260	245	245	230
Bruchdehnung	490	580	470	570	470	500
Last bei 300% Deh- nung	105	75	115	75	115	90
Shore-Härte	60	56	61	56	62	59
Stosselastizität	41.5	39.5	41.5	38	40.5	38
Kerbzähigkeit (Ringprobe)	46	48	42	45	36	40

Aus den Daten der Tabelle ist erkennbar, dass sowohl eine tiefere als auch eine höhere Fraktion aus den erfindungsgemäss hergestellten synthetischen Ölen gummatechnische Eigenschaften aufweist, die dem Erdölprodukt mindestens gleichwertig, in einzelnen Punkten sogar überlegen sind. So liegen die Reissfestigkeiten und Kerbzähigkeiten der Produkte a und b merklich über dem Vergleichsprodukt c, während die übrigen Eigenschaften des Vulkanisates ungefähr mit der Vergleichssubstanz übereinstimmen. Auch die plastizierende Wirkung liegt in der gleichen Grössenordnung.

P a t e n t a n s p r ü c h e .

1./ Verfahren zur Herstellung und Verbesserung von für die Erzeugung von Kautschukwaren geeigneten Mischungen aus Kautschuk bzw. kautschukartigen Stoffen und insbesondere Kunstkautschuk, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zusatzstoffe Verbindungsgemische verwendet, wie man sie durch Zersetzung der teerartigen Rückstände, die bei der Polymerisation von ungesättigten, flüssigen oder gasförmigen, organischen Verbindungen zu mineralölartigen Produkten in Anwesenheit von kondensierend wirkenden anorganischen Halogenverbindungen anfallen, mit geeigneten Zersetzungsmitteln erhält und die in konzentrierter Schwefelsäure weitgehend oder restlos löslich sind.

2./ Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die besonders wirksamen Anteile der Zusatzstoffe durch Destillation, Raffination oder selektive Extraktion anreichert.

3./ Verfahren gemäss Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den bei der Destillation verbleibenden asphaltfreien Rückstand als Zusatzstoff verwendet.