

206
Verwendung von Kondensationsprodukten aus Kohlenwasser-
stoffölen und Aldehyden als Zusatz zu synthetischen,
kautschukartigen Stoffen.

Es ist bereits bekannt, dass die bei der Reinigung des Erdöls, beispielsweise mit selektiven Lösungsmitteln, ebenso die, z.B. bei der fraktionierenden Destillation, von Kohleteeren anfallenden, vorwiegend aus mehr oder minder ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehenden Anteile sich als Weichmacher und Streckmittel für Kautschuk und kautschukähnliche Stoffe natürlicher oder synthetischer Herkunft gut eignen. Sie besitzen jedoch nicht die Eigenschaft den plastizierten Mischungen ein die Konfektionierung, beispielsweise von Reifen, erleichterndes Klebvermögen zu erteilen, zumindest nicht in dem wünschenswerten Masse, sodaß auf den Zusatz natürlicher oder Abfallharze, wie z.B. Kolophonium oder Cumaronharze, im allgemeinen nicht verzichtet werden kann. Insbesondere bei den neueren Kunstkautschukqualitäten hat sich dieser Mangel bemerkbar gemacht, da diese einen bei den Naturprodukten nicht vorhandenen ausgesprochen trockenen Charakter und eine wesentlich höhere Nervigkeit besitzen.

Es wurde nun gefunden, daß man bei diesen synthetischen kautschukartigen Stoffen, wie den Polymerisaten des Butadiens, seiner Homologen und Abkömmlinge, z.B. des Chlorbutadiens und den Mischpolymerisaten dieser, z.B. mit Styrol oder Acrylnitril eine Klebkraftsteigernde Wirkung und auch eine Verbesserung sonstiger Eigenschaften, z.B. der elektrischen Durchschlagsfestigkeit, erzielen kann, wenn man die Kondensationsprodukte aus Kohlenwasserstoffölen, die im Erdöl oder dessen Fraktionen oder in den Teeren oder Teerfraktionen der Extraktion, Verkokung oder Schwelung fester oder der Crackung flüssiger Brennstoffe enthalten und durch Abtrennung wesentlicher Mengen der asphalt- oder bitumenartigen oder gesättigten, paraffinischen oder phenolischen Bestandteile gereinigt worden sind, und aus aliphatischen oder aromatischen Aldehyden, bezw. aldehydabspalter den Substanzen, wobei die Menge der letzteren, bezogen auf Formaldehyd, 10% des Kohlenwasserstofföles nicht überschreiten und vorzugsweise 3-5% betragen soll, zusetzt. Die Kohlenwasserstofföle gehen bei geeigneter Wahl der Kondensationsbedingungen, meist unter Zunahme der Zähigkeit, in mehr oder minder fadenziehende Massen über, die sich bei schwacher Erwärmung und ebenso leicht in der gleichen Zeit in die Mischung des Kunstkautschuks, der kunstkautschukähnlichen Stoffe oder Gemische dieser mit anderen Stoffen, z.B. Naturkautschuk, einarbeiten lassen wie die Ausgangsmaterialien.

Es ist schon vorgeschlagen worden, die Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Roherdöl für die Herstellung von Formkörpern, die u.a. auch Kautschuk enthalten können, zu verwenden. Hier sind aber alle Kohlenwasserstoffe von Asphalt- oder paraffinischem Charakter während der Kondensation zugegen. Sie führen unvermeidlich zur Bildung fester hoch- oder unschmelzbarer, also im Gummi schwer verteilter Kondensate, deren Abtrennung von den weniger auskondensierten, fließfähigen, gummitechnisch wertvollen Reaktionsprodukten kaum gelingt, jedenfalls sehr mühsam ist. Ein beispielsweise durch selektive Lösungsmittel oder Destillation vorfraktionierter Ausgangsstoff dagegen ergibt ein mit dem Gummi gut homogenisierbares Endprodukt

mit wesentlich geringerem Gehalt an hochmolekularen bitumenartigen Substanzen, deren nachteiliger Einfluss auf Elastizität und Abriebfestigkeit der Vulkanisate bekannt ist. Das wesentliche Unterscheidungsmerkmal zwischen diesen bekannten und dem neuen Verfahren ist daher, dass durch eine Fraktionierung u.s.w. der Ausgangsstoffe von vornherein diejenigen Anteile angereichert werden, die infolge ihrer chemischen Natur und ihres Sättigungsgrades mit dem Aldehyd zu hochwertigen Harzen zusammentreten, ohne eine Nachbehandlung irgendeiner Art erforderlich zu machen.

Insbesondere haben sich für das neue Verfahren solche Kondensationsprodukte als günstig erwiesen, für deren Herstellung Kohlenwasserstofföle zur Verwendung gelangen, die bei der Raffination mittels Schwefelsäure oder selektiver Lösungsmittel, z.B. von Erdölen, erhalten und gegebenenfalls nach vorheriger Neutralisation bzw. Hydrolyse, z.B. im Vakuum innerhalb eines Siedebereiches von 160-400° bei 12 mm Hg destilliert wurden.

Während bei dem früher bekannt gewordenen Vorschlag mit sehr grossen Mengen Formaldehyd sowie sehr grossen Mengen Schwefelsäure gearbeitet werden soll, genügt es für die Zwecke der Erfindung, nur bis zu 10% Formaldehyd zu verwenden. Bei solchen Kohlenwasserstoffgemischen, die reich an aromatischen Bestandteilen sind, kann es sich unter Umständen empfehlen, die Aldehydmenge, bezogen auf Formaldehyd, bis zu 15% zu erhöhen.

Die Festigkeitseigenschaften der erfindungsgemäss hergestellten Erzeugnisse bleiben im wesentlichen unverändert erhalten, erfahren in einzelnen Punkten sogar eine namhafte Steigerung, wie die nachstehende Gegenüberstellung zeigt.

Eine Mischung von

100 Teilen eines Mischpolymerisates aus Butadien und Styrol, thermisch abgebaut auf einen Plastizitätsgrad von Defo 600-800

| | | |
|------|---|-----------------------------|
| 47 | " | Russ OK 3 |
| 4,7 | " | Zinkoxyd |
| 2,2 | " | Schwefel |
| 1,9 | " | Stearinsäure |
| 1,23 | " | Beschleuniger (Vulkacit AZ) |

wurde mastiziert:

- a./ ohne Zusatz eines Weichmachers,
 - b./ unter Zusatz von 20 Teilen eines mittels schwefliger Säure aus Erdöl isolierten und durch Vakuumdestillation zwischen 160 und 400°C bei 12 mm Hg gereinigten, hauptsächlich Kohlenwasserstoffe verschiedenen Sättigungsgrades enthaltenden Oeles,
 - c./ unter Zusatz von 20 Teilen eines Kondensates, das aus dem gleichen Oel und Formaldehyd nach dem unten angegebenen Anwendungsbeispiel erhalten war.
- Mastikation und Vulkanisation erfolgten unter gleichen Bedingungen.

Vergleichsergebnisse.

| Nr. | Rohmischung | | Prüfwert der Vulkanisate | | |
|-----|------------------|------------------------------|------------------------------------|----------------|---|
| | Plastizität Defo | Klebkraft kg/cm ² | Reissfestigkeit kg/cm ² | Bruchdehnung % | Modulus bei 300% Dehnung kg/cm ² |
| a. | 2200/31 | 0 | 198 | 324 | 166 |
| b. | 763/21 | 0,9 | 194 | 475 | 81 |
| c. | 1175/23 | 1,4 | 213 | 476 | 94 |

| n. 5 Min. % | Bleibende Dehnung n. 24 Std. % | Shorehärte | Stosselastizität % | Kerbzähigkeit kg/cm ² |
|-------------|--------------------------------|------------|--------------------|----------------------------------|
| | | | | |
| 6 | 5 | 65 | 45 | 16,5 |
| 12 | 10 | 58 | 40,5 | 16,5 |
| 13 | 11 | 60 | 38 | 25 |

Gegenüber der weichmacherfreien Grundmischung weist auch die mit dem Kondensationsprodukt versetzte eine wesentlich günstigere Plastizität auf, wenn es auch den Plastizitätsgrad des reinen Kohlenwasserstofföles nicht erreichen lässt. Dagegen ~~erhöht~~ steigert das Kondensat, auch im Vergleich zu dem unbehandelten Kohlenwasserstofföl, die Klebkraft der vorbehandelten Mischungen so erheblich, dass die Verschweissung der Nahtstellen von Kunstkautschukzuschnitten keine grösseren Schwierigkeiten mehr macht, als bei Verwendung der bisher üblichen Harzzusätze. Hervorzuheben sind ferner die um etwas 50% erhöhte Kerbzähigkeit und die um rund 10% verbesserte Reissfestigkeit, während im übrigen zwischen behandeltem und unbehandeltem Oel keine augenfälligen Unterschiede festzustellen sind. Gewünschten Änderungen der Prüfwerte, auch etwaigen Erfordernissen hinsichtlich noch höherer Klebkraft der Rohmischung kann durch entsprechende Auswahl oder Fraktionierung der Ausgangsöle, durch zweckmässige Wahl des Kondensationspartners und durch Änderung der Kondensationsbedingungen leicht Rechnung getragen werden.

Als Ausgangsstoffe für die Kondensation haben sich als geeignet erwiesen, einerseits die aus Erdölen oder Erdölfraktionen, z.B. mittels Schwefelsäure als Säureteere abgeschiedenen und durch Basen oder durch Hydrolyse freigesetzten oder die mittel selektiver Lösungsmittel abgetrennten, mehr oder minder gesättigten Öle, zweckmässig nach einer Destillation, bei der die niedrigst- und höchst siedenden Anteile entfernt werden, ferner die aus festen Brennstoffen bei der Verkokung, Schwelung oder Extraktion oder die bei der Vercrackung flüssiger Brennstoffe erhaltenen Teere oder die daraus durch Destillation oder Extraktion gewinnbaren, teilweise oder nahezu ungesättigten Kohlenwasserstofffraktionen,

oder beliebige Gemische derartiger Kohlenwasserstofföle von gleicher oder verschiedener Herkunft und verschiedenen Sättigungsgraden, andererseits aliphatische oder aromatische Aldehyde, wie Formaldehyd und seine Polymeren, Acrolein, Benzaldehyd, Furfurol u.dgl.

Für die Reinigung der zur Kondensation dienenden Teere können die üblichen Methoden Verwendung finden. Für die Entparaffinierung sind verschiedene Verfahren bekannt geworden. Wichtig ist auch eine möglichst quantitative Entfernung des Phenols aus den Teeren, da Phenole im Kunstkautschuk ungünstige Wirkungen zeigen.

Die Menge des einzukondensierenden Formaldehyds richtet sich nach dem mittleren Molekulargewicht und dem Sättigungsgrad der Kohlenwasserstofföle, namentlich auch nach ihrem etwaigen Gehalt an Aromaten. Sie ist im allgemeinen auf weniger als 10% vom Gewicht der Kohlenwasserstofföle zu bemessen und bewegt sich zweckmässig zwischen 3 und 5%. Bei aromatischen Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffen, die reich an Aromaten sind, kann sich eine Erhöhung des Formaldehydzusatzes auf über 10% als vorteilhaft erweisen.

Bei der stark wechselnden Zusammensetzung der Kohlenwasserstofföle und bei dem Spielraum, den die Führung des Kondensationsprozesses hinsichtlich Reaktionsdauer, Temperatur und Katalysatormenge lässt, können feste Grenzen von vornherein nicht gezogen werden, sind aber durch einfache Vorversuche leicht zu ermitteln.

Die Kondensation kann in der üblichen Weise, vorzugsweise mit Säuren oder Metallchloriden als Katalysatoren vorgenommen werden; man kann sich jedoch auch basischer Kondensationsmittel bedienen. Zwecks Entfernung des Katalysators können die Kondensate durch einen Waschprozess gereinigt werden. Zur Abwandlung der Eigenschaften des Kondensates können den Ansätzen vor, während oder nach der Kondensation gesättigte höher siedende Öle, wie Spindelöl oder Bitumina beigegeben werden.

Die Zubereitung der Kondensate sei erläutert durch folgendes

Ausführungsbeispiel

100 Teile eines aus Erdöl durch schweflige Säure abgeschiedenen und durch Vakuum-Destillation bei 12 mm Hg auf einen Siedebereich von 160 - 400° C eingeeengten Extraktes werden gemischt mit

0 Teilen Eisessig, in dem
3 Teile Paraformaldehyd gelöst sind, sodann unter
Zusatz von
1 Teil konzentrierter Salzsäure

6 Stunden auf 115° C erhitzt und unmittelbar danach durch Vakuumdestillation bei 12 mm Hg von Eisessig und Salzsäure befreit.

Nach dem Abkühlen stellt das Reaktionsprodukt ein dunkelfarbiges zähes, fadenziehendes, bei Erwärmung auf etwa 80° C leicht flüssiges Öl dar.

Die Einmischung der Kondensate in den Kunstkautschuk oder die kunstkautschukähnlichen Stoffe kann während der Mastikation erfolgen; man kann sie aber auch vorher in den zweckmässig zerkleinerten, z.B. gekrümelten oder geschnitzelten, Kunstkautschuk u. dgl. einquellen lassen, indem man sie, gegebenenfalls nach vorheriger Erwärmung, innig mit dem zerkleinerten Kunstkautschuk u.dgl. vermischt und das Gemenge unmittelbar verwalzt oder zuvor bei normaler oder erhöhter Temperatur

004946

-5-

einige Zeit, vorteilhaft unter Luftzutritt, sich selbst überlässt oder in ständiger oder unterbrochener Rührung erhält. In die auf dem Wege der Emulsionspolymerisation erhältlichen Kunstkautschuksorten, wie z.B. die Mischpolymerisate des Butadiens und seiner Homologen mit Styrol oder Acrylnitril können die Kondensate auch in der Weise eingemischt werden, dass man sie den Emulsionen jener als wässrige Dispersion zusetzt und gemeinsam mit ihnen koaguliert.

-6-

P A T E N T - A N S P R U C H E

1./ Verwendung von Kondensationsprodukten aus Kohlenwasserstoffölen, die im Erdöl oder dessen Fraktionen oder in den Teeren oder Teerfraktionen der Extraktion, Verkokung oder Schwelung fester oder der Crackung flüssiger Brennstoffe enthalten und durch Abtrennung wesentlicher Mengen der asphalt- oder bitumenartigen oder gesättigten, paraffinischen oder phenolischen Bestandteile gereinigt worden sind, und aus aliphatischen oder aromatischen Aldehyden, bzw. aldehydespaltenden Substanzen, wobei die Menge der letzteren, bezogen auf Formaldehyd, 10% des Kohlenwasserstofföles nicht überschreiten und vorzugsweise 3-5% betragen soll, als Zusatz zu sythetischen, kautschukartigen Stoffen und solche enthaltenden Gemischen.

2./ Verwendung von Kondensationsprodukten gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Kondensation solche Kohlenwasserstofföle dienen, die bei der Raffination mittels Schwefelsäure oder selektiver Lösungsmittel, z.B. von Erdölen, erhalten und, gegebenenfalls nach vorheriger Neutralisation bzw. Hydrolyse, innerhalb eines Siedebereiches von 160-400°, bei einem Vakuum von 12 mm Hg gerechnet, übergehen.

Dr. Wi/IL.