



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 041 871 B3 2007.11.15**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 041 871.9**

(22) Anmeldetag: **30.08.2006**

(43) Offenlegungstag: –

(45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **15.11.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 9/02 (2006.01)**

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden
 e.V., 01069 Dresden, DE**

(74) Vertreter:

Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden

(72) Erfinder:

**Stephan, Michael, Prof. Dr., 01239 Dresden, DE;
 Heinrich, Gert, Prof. Dr., 30163 Hannover, DE;
 Vijayabaskar, Venkataraman, Thilaiganga Nagar,
 Nanganallur Chennai, IN; Dorschner, Helmut,
 Dipl.-Ing., 01326 Dresden, DE; Kalaivani,
 Subramaniam, Coimbatore, Tamil, IN; Bhowmick,
 Anil K., Prof., Kharagpur, West Bengal, IN; Volke,
 Sebastian, 01187 Dresden, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:

J. Appl. Polym. Sci. 95, 435-447 (2005);

J. Appl. Polym. Sci. 97, 648-651 (2005);

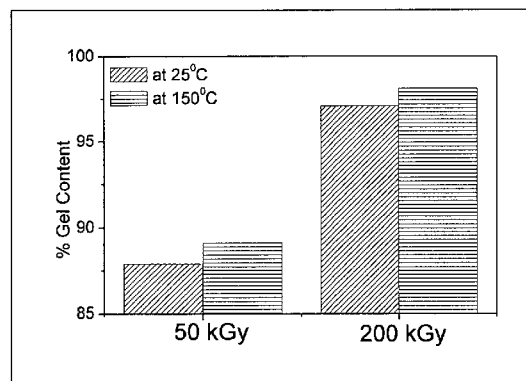
**Polym. Degradation and Stability 63, 413-421
 (1999);**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Vulkanisation von Nitrilkautschuk durch Elektronenbestrahlung bei erhöhten Temperaturen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Verfahren, mit dem Produkte hergestellt werden, die beispielsweise als Dichtungen, Schläuche, Membranen und Walzenbezüge angewandt werden können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Vulkanisation von Nitrilkautschuk durch Elektronenbestrahlung bei erhöhten Temperaturen anzugeben, mit dem eine verfahrenstechnische Kopplung von Kautschuk-Profil- extrusion und Strahlenvernetzung zu einem kontinuierlichen drucklosen Elektronenstrahl-Vulkanisationsverfahren realisiert wird.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Vulkanisation von Nitrilkautschuk durch Elektronenbestrahlung bei erhöhten Temperaturen, wobei der zu vulkanisierende Nitrilkautschuk auf eine Temperatur im Bereich von 30°C bis 250°C erwärmt und bei dieser Temperatur einer Elektronenbestrahlung mit Elektronenenergien im Bereich von 0,06 MeV bis 10 MeV ausgesetzt wird, und der Nitrilkautschuk Strahlendosen von 1,0 kGy bis 1,0 MGy aufnimmt.

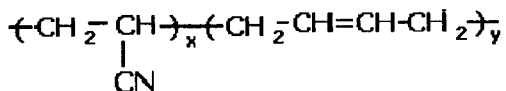


Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Verfahren zur Vulkanisation von Nitrilkautschuk durch Elektronenbestrahlung bei erhöhten Temperaturen, mit dem Produkte hergestellt werden, die beispielsweise als Dichtungen, Schläuche, Membranen und Walzenbezüge angewandt werden können.

[0002] Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Kautschuk und Elastomeren hängen vom chemischen Aufbau der Polymerkette, von der Struktur der Kettensegmente – Konstitution, Konfiguration, Seitengruppen – und insbesondere auch von der Struktur des Netzwerks ab.

[0003] Der chemische Aufbau der Hauptkette des Kautschuks und des Netzwerks bestimmen die thermische, oxidative und chemische Stabilität sowie die Beständigkeit gegen die Einwirkung von Medien. Copolymerer Hauptketten aus Butadien und Acrylnitril ergeben, je nach der Zusammensetzung der statistischen Copolymerer, verschiedene fett-, öl- und kraftstoffbeständige Nitrilkautschuke (NBR):



NBR-Wiederholungseinheit

[0004] Die Erzeugung der für die Werkstoffeigenschaften wesentlichen kovalenten Bindungen/Vernetzungen zwischen den Makromolekülen wird Vulkanisation genannt und muss nach der Formgebung des noch unvernetzten Copolymeren erfolgen. NBR-Typen werden üblicherweise mit Schwefel-Beschleuniger-Systemen oder Peroxiden vernetzt.

[0005] Vernetzungsreaktionen zur Umwandlung von Kautschuk in Gummi, das heißt zur Erzeugung elastomerer Polymerwerkstoffe, können auch durch Einwirkung energiereicher Strahlen (UV-, Elektronen-, Röntgen- oder Gamma-Strahlen) auf Kautschuke ausgelöst werden. Während photochemische Reaktionen die Anwesenheit von Photoinitiatoren erfordern, kann mit Elektronen-, Röntgen- oder Gamma-Strahlen die Vernetzungsreaktion auch ohne den Zusatz von Vernetzungshilfsmittel und bereits bei Raumtemperatur erfolgen. Energiereiche Strahlen werden seit 1960 beispielsweise für die kontinuierliche drucklose Vernetzung von Gummi-Kabelisolationen von elektrischen Leitern eingesetzt (Röthemeyer, F.: Kautschuktechnologie. München, Wien, Hanser 2001).

[0006] Die traditionellen Vernetzungsmethoden benötigen häufig lange Vernetzungszeiten, was einen hohen Energieverbrauch, die Bildung flüchtiger Produkte in den Vulkanisaten sowie die Erzeugung blei-

bender Spannungen in den Materialien zur Folge haben kann. Die Elektronenstrahlvernetzung von Kautschuk ist dagegen ein sehr schneller und nichtthermischer Prozess, die ein hohes Potential an Vorteilen für die Fließbandproduktion einer Vielzahl von Komponenten in Flugzeug-, Automobil und Verbraucheranwendungen liefert, und bei dem hochbeschleunigte Elektronen in Polymeren verschiedene chemische Reaktionen auslösen können, beispielsweise Vernetzungen in Kautschukmischungen. Dies kann zur Bildung besonderer dreidimensionaler Netzwerkstrukturen führen, die vorteilhafte Werkstoffeigenschaften nach sich ziehen (z.B. Elastizitätsmodul, Druckverformungsrest, Reißdehnung und- spannung). Die Vulkanisation von NBR's mittels Elektronenbestrahlung ist aus wissenschaftlichen Arbeiten bekannt (A.K.Bhowmick, u.a., Eds., Rubber Products Manufacturing Technology, Marcel Dekker Inc., New York (1994); R.Clough, Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Wiley, New York, Vol. 15, (1989); I.Banik, u.a. Polym. Degrad. Stab. 63, 413 (1999); I.Banik, u.a., Angew. Makromol. Chem. 263, 5 (1999); V. Vijayabaskar: Thesis submitted to Indian Institute of Technology, Kharagpur, Kharagpur-721302, India, July 2005). Die Elektronenbestrahlung konnte hierbei aber immer nur diskontinuierlich und mittels Mehrfachbestrahlungen so durchgeführt werden, dass das Bestrahlungsgut während der Bestrahlung nahe der Raumtemperatur verblieb. Außerdem wurde ausschließlich monoenergetische Elektronenstrahlung verwendet.

[0007] Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, die Elektronenstrahl-Vulkanisation von NBR's bei erhöhten Temperaturen durchzuführen, um dadurch im Vergleich zu einer Raumtemperaturbestrahlung verbesserte Netzwerkstrukturen und Werkstoffeigenschaften zu erzeugen. Ziel ist es weiterhin, die erforderliche Bestrahlungsdosis in einem einzigen Prozessschritt aufzubringen. Ziel der vorliegenden Erfindung ist es auch, durch eine kombinierte Bestrahlung mit Elektronen unterschiedlicher Energien Gradienten-Netzwerke zu erzeugen.

[0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Vulkanisation von Nitrilkautschuk durch Elektronenbestrahlung bei erhöhten Temperaturen anzugeben, mit dem eine verfahrenstechnische Kopplung von Kautschuk-Profilextrusion und Strahlenvernetzung zu einem kontinuierlichen, drucklosen Elektronenstrahl-Vulkanisationsverfahren realisiert wird.

[0009] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0010] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Vulkanisation von Nitrilkautschuk durch Elektronenbestrahlung bei erhöhten Temperaturen wird der zu

vulkanisierende Nitrilkautschuk auf eine Temperatur im Bereich von 30°C bis 250°C erwärmt und bei dieser Temperatur einer Elektronenbestrahlung mit Elektronenenergien im Bereich von 0,06 MeV bis 10 MeV ausgesetzt, und der Nitrilkautschuk nimmt Strahlendosen von 1,0 kGy bis 1,0 MGy auf.

[0011] Vorteilhafterweise werden Nitrilkautschuke mit Monomerverhältnissen Butadien/Acrylnitril zwischen 15/85 und 50/50 eingesetzt.

[0012] Ebenfalls wird der Nitrilkautschuk auf eine Temperatur im Bereich im Bereich von 50°C bis 200°C erwärmt.

[0013] Weiterhin vorteilhafterweise wird eine Elektronenbestrahlung mit Elektronenenergien im Bereich von 0,1 MeV bis 9,0 MeV durchgeführt.

[0014] Von Vorteil ist es auch, wenn der Nitrilkautschuk einer Elektronenstrahlung ausgesetzt wird, durch die er Strahlendosen im Bereich von 10 kGy bis 0,7 MGy aufnimmt.

[0015] Auch von Vorteil ist es, wenn der Nitrilkautschuk während der Erwärmung und vor der Bestrahlung einer Formgebung unterzogen wird.

[0016] Weiterhin von Vorteil ist es, wenn die Elektronenbestrahlung zwei- oder mehrmals hintereinander durchgeführt wird.

[0017] Vorteilhafterweise werden die nachfolgenden Elektronenbestrahlungen jeweils mit einer geringeren Elektronenenergie durchgeführt werden.

[0018] Durch die erfindungsgemäße Lösung werden die beiden bisher bekannten Vulkanisierungsverfahren für Nitrilkautschuk teilweise kombiniert. Der Nitrilkautschuk wird höheren Temperaturen ausgesetzt, wie es bisher aus der Vulkanisation derartiger Nitrilkautschuke unter Ausnutzung chemischer Reaktionen und mit Einsatz eines Reaktionsbeschleunigers bekannt ist. Gleichzeitig wird der erwärmte Nitrilkautschuk einer Elektronenbestrahlung ausgesetzt. Bekannt war bisher die Vulkanisation von Nitrilkautschuk mittels Elektronenbestrahlung bei Raumtemperatur. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann auf den Einsatz von zusätzlichen Additiven zur Reaktionsbeschleunigung verzichtet und gleichzeitig die in der Praxis üblichen Verfahrensbedingungen ausgenutzt werden. Eine Integration des erfindungsgemäßen Verfahrens in bekannte Technologien ist problemlos möglich.

[0019] Im Rahmen dieser Erfindung sollen unter Kautschuken noch unvernetzte Materialien verstanden werden. Die vernetzten Kautschuke sind dann Gummis oder Elastomere. Gleichzeitig sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Nitrilkautschuke mit

verbesserten Eigenschaften herstellbar. Aufgrund der Bestrahlung bei höheren Temperaturen erfolgen eine intensivere Vernetzung des Kautschuks und eine Verdichtung der Netzwerkstruktur, wodurch das entstandene Elastomer verbesserte mechanische Eigenschaften aufweist.

[0020] Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der mehrmaligen Bestrahlung von Nitrilkautschuk bei erhöhten Temperaturen. Die Bestrahlungstemperaturen, -dosen und -energien können bei den mehrmaligen Bestrahlungen unterschiedlich sein. Durch eine solche sequentielle Hochtemperatur-Elektronenstrahlvernetzung können kontinuierlich und in einem verfahrenstechnischen Zug Elastomerprofile mit Gradienten-Netzwerkstruktur erzeugt werden, in denen vorteilhafte Volumeneigenschaften, wie z.B. dynamischer Schubmodul, mit sehr guten Oberflächeneigenschaften, wie z.B. Verschleißrate, inhärent kombiniert sind.

[0021] Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0022] Dabei zeigen:

[0023] Fig. 1 die Gelanteile in elektronenbestrahlten NBR-Proben bei Raumtemperatur und bei erhöhten Temperaturen,

[0024] Fig. 2 den Schub-Speichermodul G' ($f = 1\text{ Hz}$) als Funktion der Proben temperatur,

[0025] Fig. 3 den mechanischen Verlustwinkel $\tan \delta$ als Funktion der Temperatur [A5-200-RT: 5phr m-Phenylen-Bismaleimid, D = 200 kGy, RT = Raumtemperatur]

[0026] Fig. 4 das Bruchverhalten und 100%Modulus aus Spannungs-Dehnungs-Messungen

Beispiel 1:

[0027] Jeweils eine durch in üblicher Art und Weise mittels Kalandrierung (5 min, 120°C) und Pressen (3 min, 150°C, 100 kN) hergestellte NBR-Probenplatte (Acrylnitrilgehalt: 18%; keine Vernetzungsadditive; Abmessungen: 60 mm × 60 mm × 1 mm) wurde auf einer strahlenresistenten Temperiervorrichtung platziert und dort innerhalb von weniger als 5 Minuten auf konstante Temperaturen von entweder 25°C oder von 150°C erwärmt und bei diesen gehalten. Die strahlenresistente Temperiervorrichtung mit jeweils einer NBR-Probenplatte wurde dann auf einem Transportsystem durch den aufgescanneten Elektronenstrahl eines Elektronenbeschleunigers (Typ ELV-2, Budker-Institut für Kernphysik der Russischen Akademie der Wissenschaften, Nowosibirsk) so hindurch gefahren, dass in einem Durchgang in den

NBR-Probenplatten Bestrahlungsdosen von 50 kGy und 200 kGy absorbiert wurden. Unmittelbar nach der Elektronenbestrahlung wurden die bestrahlten NBR-Probenplatten von der Temperiereinrichtung entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Grad der strahleninduzierten Vernetzung kann anhand des unlöslichen Anteils im Bestrahlungsgut (Gelfraktion) bestimmt werden. Zur Bestimmung der Gelfraktion wurde Probenmaterial bei Raumtemperatur für 48 Stunden in Methylethylketon extrahiert und anschließend getrocknet. Der Quotient aus der unlöslichen Probenmasse nach dem Trocknen (W_2) und der Ausgangsmasse (W_1) wird als Gelgehalt bezeichnet. Die angegebenen Gelwerte sind Mittelwerte aus jeweils drei Proben. Die bei 150°C bestrahlte NBR-Probenplatte zeigt für beide Bestrahlungsdosen höhere Gelgehalte (Fig. 1), als bei einer Raumtemperaturbestrahlung, was auf eine deutlich erhöhte Vernetzungsdichte schließen lässt. Zur direkten Bestimmung des Vernetzungszustands wurde an diesen Proben deren entropieelastisches Verhalten mittels Dynamisch-Mechanischer Analyse (DMA) untersucht (Fig. 2). Die $G' = f(T)$ – Verläufe der Plateauphasen ($T > 0^\circ\text{C}$) in Fig. 2 beweisen, dass bei gleicher Bestrahlungsdosis in den bei 150°C bestrahlten NBR-Probenplatten dichtere Netzwerke entstehen als in den bei 50°C bestrahlten NBR-Probenplatten.

Beispiel 2:

[0028] In den NBR-Kautschuk aus Beispiel 1 wurden auf einem Laborkalender (Collin-Zweiwalzengerüst, 10 min, 120°C) zusätzlich 5 phr m-Phenylen-Bismaleimid als Vernetzungshilfsmittel eingearbeitet und diese Mischung zu Probenplatten, wie in Beispiel 1 angegeben, gepresst. Jeweils eine dieser NBR-Probenplatten wurden auf einer strahlenresistenten Temperiereinrichtung platziert und dort innerhalb von weniger als 5 Minuten auf Raumtemperatur gebracht oder auf 150°C temperiert und bei dieser Temperatur gehalten. Die strahlenresistente Temperiereinrichtung mit jeweils einer NBR-Probenplatte wurde dann auf einem Transportsystem durch den aufgescanneten Elektronenstrahl eines Elektronenbeschleunigers (Typ ELV-2, Budker-Institut für Kernphysik der Russischen Akademie der Wissenschaften, Nowosibirsk) einmal so hindurch gefahren, dass in einem Durchgang in der NBR-Probenplatte eine Bestrahlungsdosis von entweder 50 kGy oder von 200 kGy absorbiert wurde. Unmittelbar nach der Elektronenbestrahlung wurden die bestrahlten NBR-Probenplatten von der Temperiereinrichtung entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die DMA-Analyse der Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlustwinkels $\tan \delta$ zeigt, dass sich im Ergebnis einer Elektronenbestrahlung bei 150°C das mechanische Verlustspektrum $\tan \delta = f(T)$ drastisch verändert und die Glasübergangstemperatur um 3 bis 4K zu höheren Temperaturen verschoben worden ist (Fig. 3). Beide Effekte weisen auf eine deutlich veränderte

und ausgeprägte Netzwerkstruktur mit höherer Vernetzungsdichte hin. Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm gemäß Fig. 4 zeigte die bei einer Temperatur von 150°C mit 50 kGy und Vernetzungsadditiv elektronenbestrahlte Probe eine erhebliche Zunahme der Zugfestigkeit (tensile strength), eine leichte Steigerung des Spannungswertes bei 100% Dehnung (so genannter Modulus 100) und eine Abnahme der Bruchdehnung (elongation at break) im Vergleich zu der bei Raumtemperatur bestrahlten Probe.

Beispiel 3:

[0029] Eine praxisübliche NBR-Kautschukmischung (Produktionsmischung für Dichtungsmaterialien) mit der Zusammensetzung: 100 phr NBR, 5 phr Zinkweiß, 1 phr Stearinsäure, 45 phr Flammruß, 30 phr Ruß N550 (ASTM-Klassifikation), 1,5 phr Licht- und Ozonschutzwachs, 1,5 phr Diaryl-p-phenylene-diamine, 1,5 phr 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline, 0,5 phr Schwefel, 2,5 phr Tetrabenzylthiuram disulfide, 3 phr Dibenzothiazyl-disulfide, wird auf einem Gummi-Profilextruder kontinuierlich zu einem Dichtprofil (Breite: 8 mm bis 20 mm, Höhe: 7 mm bis 50 mm) extrudiert, auf einem umlaufendem Siebband abgelegt, sofort anschließend im noch heißen Zustand (150°C) durch das Strahlenfeld eines Elektronenbeschleunigers (Elektronenenergie E_B : 1,5 MeV) transportiert, wobei die Probe bei diesem einmaligen Durchgang mit einer Dosis von 150 kGy absorbiert. Das endlose nun strahlenvernetzte Gummi-Dichtprofil wird abschließend für die weitere Anwendung abgelegt/aufgewickelt. Der Vernetzungsgrad VG (Gelwert) der derartig kontinuierlich strahlenmodifizierten NBR-Kautschukmischung beträgt im Mittel über die Profildicke 97 Prozent.

Beispiel 4:

[0030] Eine NBR-Kautschukmischung der Zusammensetzung 100 phr HNBR, 25 phr Zinkdimethacrylat als Koaktivator, 15 phr Ruß N339 (ASTM-Klassifikation), 5 phr aromatischer Weichmacheröl, 10 phr Zinkoxid, 2 phr 2-Mercaptobenzimidazol, 5 phr Peroxid und 15 phr modifizierte Organoclays, wird analog zur Verfahrensweise in Beispiel 3 zunächst zu einem durchvernetzten Gummi-Dichtprofil verarbeitet (Elektronenenergie E_B : 1,5 MeV, Bestrahlungsdosis: 100 kGy, Gelgehalt: 90%). Unmittelbar an diese erste Elektronenbestrahlung wird eine zweite angeschlossen, bei der die Bestrahlungsdosis 50 kGy und die Energie E_B der Elektronen 0,3 MeV beträgt. Infolge der bekannten Tiefendosisverteilung von Elektronen in Materie wird bei dieser Verfahrensweise im bereits durchvernetzten Gummi-Dichtprofil noch eine zusätzliche Oberflächen-Vulkanisation erzeugt, wodurch in dieser ca. 100 µm dicken Oberflächenschicht ein finaler Vernetzungsgrad von 98% erzeugt wird. Durch eine derartige sequentielle Hochtemperatur-Elektronenstrahlvernetzung können kon-

tinuierlich und in einem verfahrenstechnischen Zug Elastomerprofile mit Gradienten-Netzwerkstruktur erzeugt werden, in denen vorteilhafte Volumeneigenschaften, wie z.B. dynamischer Schubmodul, mit sehr guten Oberflächeneigenschaften, wie z.B. Verschleißrate, inhärent kombiniert sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vulkanisation von Nitrilkautschuk durch Elektronenbestrahlung bei erhöhten Temperaturen, wobei der zu vulkanisierende Nitrilkautschuk auf eine Temperatur im Bereich von 30°C bis 250°C erwärmt und bei dieser Temperatur einer Elektronenbestrahlung mit Elektronenenergien im Bereich von 0,06 MeV bis 10 MeV ausgesetzt wird, und der Nitrilkautschuk Strahlendosen von 1,0 kGy bis 1,0 MGy aufnimmt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem Nitrilkautschuke mit Monomerverhältnissen Butadien/Acrylnitril zwischen 15/85 und 50/50 eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Nitrilkautschuk auf eine Temperatur im Bereich im Bereich von 50°C bis 200°C erwärmt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem eine Elektronenbestrahlung mit Elektronenenergien im Bereich von 0,1 MeV bis 9,0 MeV durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Nitrilkautschuk einer Elektronenstrahlung ausgesetzt wird, durch die er Strahlendosen im Bereich von 10 kGy bis 0,7 MGy aufnimmt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Nitrilkautschuk während der Erwärmung und vor der Bestrahlung einer Formgebung unterzogen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Elektronenbestrahlung zwei- oder mehrmals hintereinander durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die nachfolgenden Elektronenbestrahlungen jeweils mit einer geringeren Elektronenenergie durchgeführt werden.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

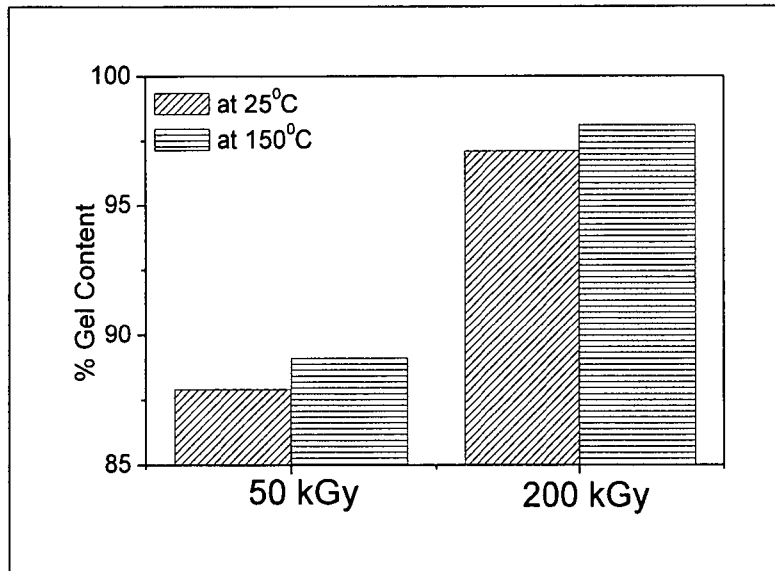


Fig. 1

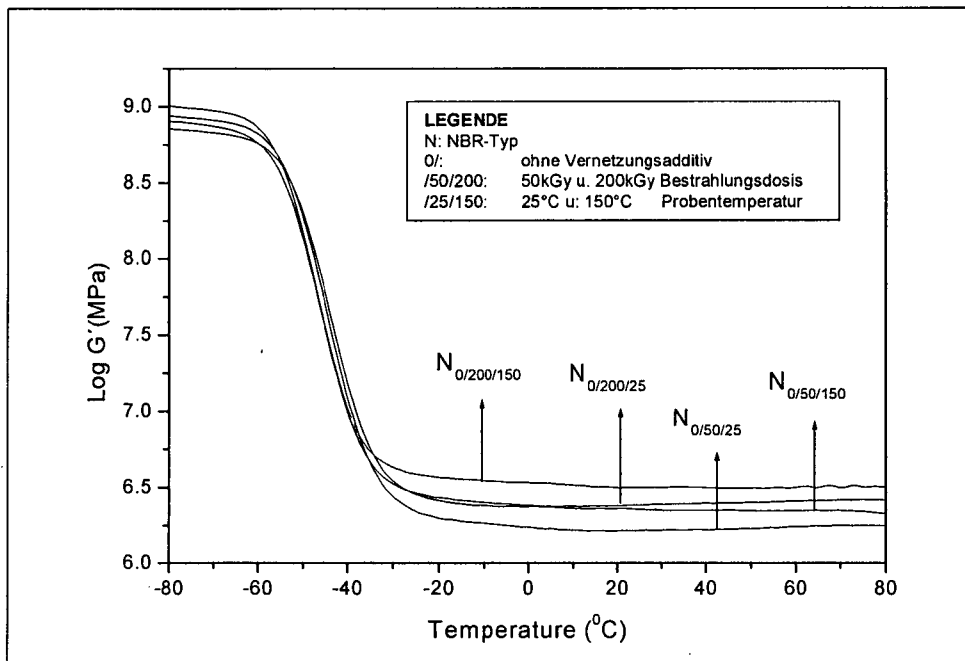


Fig. 2

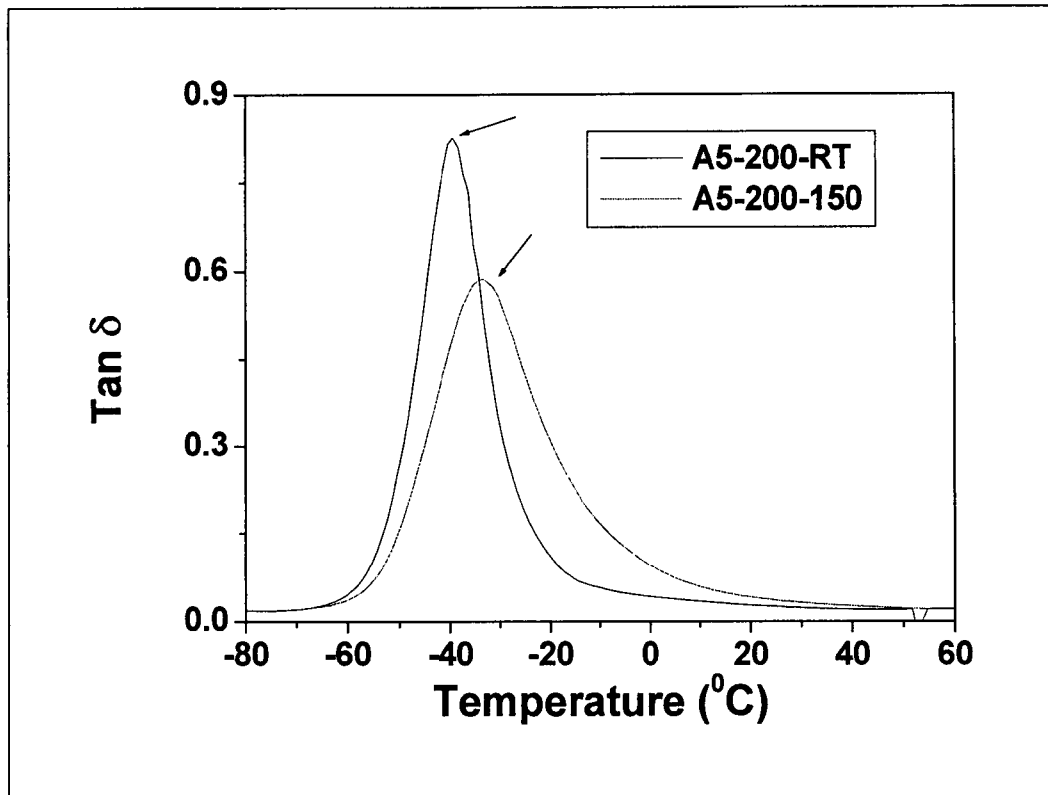


Fig. 3

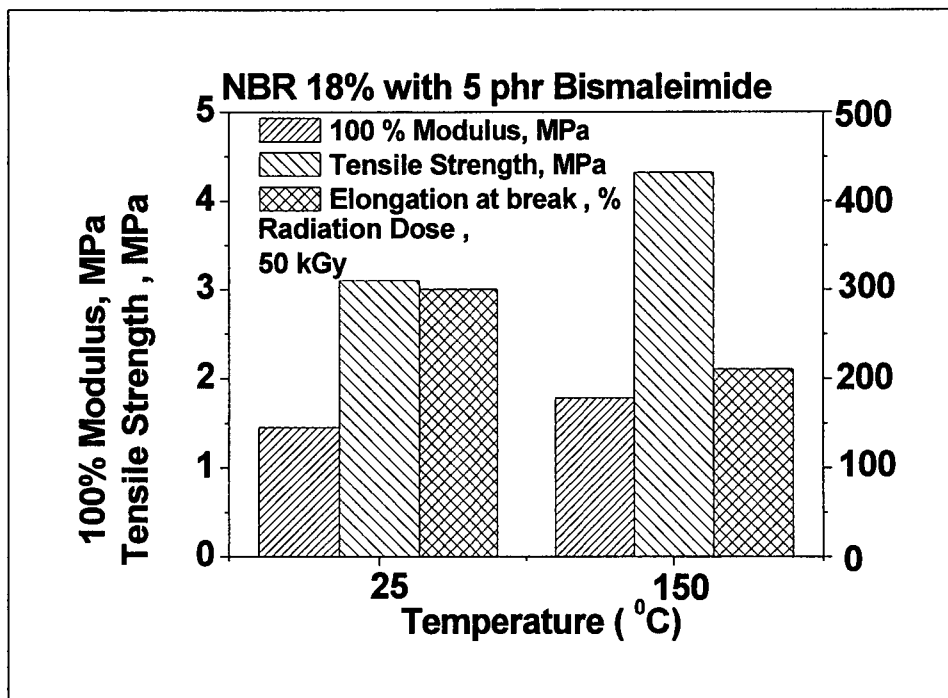


Fig. 4