



NORGE

[NO]

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133075

(51) Int. Cl.² C 08 J 9/10, C 08 L 11/00

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patensøknad nr. 3995/71
(22) Inngitt 28.10.71
(23) Løpedag 28.10.71

(41) Alment tilgjengelig fra 03.05.72
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 24.11.75

(30) Prioritet begjært 29.10.70, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 20 53 081

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av et
cellulært vulkanisert av merkaptanmodifisert polyklo-
ropren.

(71)(73) Søker/Patenthaver BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
509 Leverkusen-Bayerwerk,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner SCHNETGER, Jochen,
Leverkusen, Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 3014885 (260-41) spalte 4, linje 3-6.
"Encyclopedia of Polymer Science and Technology",
vol. 3 (1965) s. 724.
"Modern Plastics Encyclopedia", vol. 40, No. 1A,
s. 425

133075

Oppfinnelsen vedrører anvendelsen av azodikarbonamid som samtidig vulkaniserings- og drivmiddel for mer-kaptanmodifisert polykloropren-gummi. Denne type polykloropren kalles også W-typen. Den hittil anvendte fremgangsmåte til fremstilling av celleformede polykloroprenvulkanisater krever ved siden av de fornettende metalloksyder minst to ytterligere stoffer, hvorav et virker som drivmiddel og et annet som vulkaniseringsakselerator, eksempelvis benzensulfohydrazin som drivmiddel og 2-merkaptimidazolin som akselerator. I tillegg må det ofte akselereres med tiourinstoffderivater, f.eks. dietyltiourinstoff (Litteratur: J.C. Bament, DuPont Company (United Kingdom) Ltd., Hemel Hempstead - KAUTSCHUK UND GUMMI, KUNSTSTOFFE 21, årgang nr. 2/1968, side 69-73).

Det er kjent å anvende mono-azo-forbindelsene (bis-azodikarboksylesterne) til fornetting av naturgummi og styren/butadien-gummi, men ikke av polykloropren-gummi (Litteratur: Paul J. Flory, Norman Rabjohn, Marcia C. Shaffer, Goodyear Tire and Rubber Research Laboratory, Akron/Ohio - Journal of Polymer Science Vol. IV, sidene 435 - 455, 1949 - Vol. IV, sidene 225 - 245, 1949). Fra US-patent nr. 3.014.885 (spalte 4, avsnitt 1) er det kjent at azoisobutyronitril kan anvendes som fornetningsmiddel for polyetylen.

Azodikarbonamid er hittil bare blitt anvendt som drivmiddel til fremstilling av cellulære gummiprodukter (f.eks. svampgummiprofiler, cellgummiplater) - (Litteratur: "Findings" Volume No. 18 - Chemical blowing agents chemistry and decomposition mechanismus, se også "Modern Plastics Encyclopedia", volum 40, nr. 1A, side 425, spalte 3, hvor azodikarbonamid omtales under et annet navn, "azobisformamid").

133075

Videre er det kjent at blandinger som inneholder såvel drivmiddel som vulkaniseringsakselerator samt et fornetningsmiddel, bare er meget begrenset lagringsdyktig på grunn av faren for begynnende vulkanisering. For å unngå dette var det nødvendig å tilblende vulkaniseringsakseleratoren, resp. drivmidlet, kort tid før vulkaniseringen. Denne ekstra blande-prosess krevet tid og omkostninger.

Ut fra dette må det gjelde som et fremskritt når et stoff kan virke både som drivmiddel og som vulkaniseringsakselerator uten at dette medfører fare for anvulkanisering, således at man oppnår forbedret lagringsevne av disse ømfintlige, vulkaniserbare blandinger.

I "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 3 (1965), side 724, redegjøres det for vulkaniseringsbetingelsene for de to typer polykloropren - type G og type W - og det sies at W-typen vulkaniseres meget langsomt hvis man bruker metalloksyder alene. Det anbefales derfor å tilsette 2-merkaptoimidazolin og andre vanlige vulkanisasjonsakseleratorer.

Det er nå overraskende funnet at man ved å anvende drivmidlet azodikarbonamid sammen med metalloksyder kan oppnå en samtidig vulkanisering av polykloropren-W (av merkaptantypen). Samtidig viser blandingen av azodikarbonamid, metalloksyd og polykloropren-gummi seg å være meget lagringsbestandig.

Gjenstanden for foreliggende oppfinnelse er en fremgangsmåte til fremstilling av et cellulært vulkanisat av merkaptanmodifisert polykloropren ved oppvarming av en blanding som inneholder magnesium- og/eller sinkoksyd som vulkaniseringsmiddel og forøvrig de vanlige tilsetninger som mykningsmidler og fyllstoffer, men ingen av de vanlige vulkanisasjonsakseleratorer, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at man som kombinert akselerasjons- og oppskummingsmiddel anvender azodikarbonamid i en mengde på 4-10 vektdeler pr. 100 vektdeler polykloropren.

Vulkaniseringen kan gjennomføres ved alle vanlige tekniske fremgangsmåter. Eksempelvis skal nevnes: ultrahøyfrekvens-, "fluidized bed", saltbad- og pressvulkanisering.

133075

Vulkaniseringstemperaturen ligger vanligvis mellom ca. 170 og 300°C (fortrinnsvis 240 til 280°C).

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen egner seg spesielt for kontinuerlig vulkanisering ved høy temperatur, da bestandigheten mot for tidlig vulkanisering er vesentlig forbedret (fig. 1, 2).

Da akselerator og drivmiddel ikke behøver å tilblandes adskilt, spares en ekstra blandingsprosess. Dessuten er azodikarbonamid et prismessig gunstig og lett tilgjengelig stoff, således at fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er meget økonomisk.

Det må anses som overraskende at azodikarbonamid som tidligere bare ble brukt som drivmiddel, også virker som vulkaniseringsakselerator for polykloropren. Dette er desto mer overraskende som ytterligere forsøk har vist at azodikarbonamid ikke virker som vulkaniseringsakselerator for gummi på basis polybutadien/polyisoprenblandinger, naturgummi, polyisopren og en blanding av butadien/akrylnitril-kopolymerer og PVC.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen anvender man altså de vanlige tilsetninger sinkoksyd og magnesiumoksyd. At disse bestanddeler alene ikke gir en tilfredsstillende vulkanisering, viser et forsøk uten anvendelse av azodikarbonamid (blanding A - undervulkanisert).

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan det anvendes alle de vanlige fyllstoffer, mykningsmidler, aldringsbeskyttelsesmidler og andre tilsetningsstoffer (som f.eks. stearinsyre, pigmenter, luktstoffer, konserveringsmidler), men som sagt ikke de vanlige vulkanisasjonsakseleratorer.

Fremgangsmåten skal forklares nærmere ved hjelp av følgende eksempel:

133075

Blanding

	<u>A</u> Sammen- lign. eks.	<u>B</u>	<u>C</u> Sammen- lign. eks.
Svakt krystalliserende polykloro- prengummi av merkaptantypen	100,0	100,0	100,0
Magnesiumoksyd	4,0	4,0	4,0
Difenylaminderivat (antioksydant)	1,5	1,5	1,5
Ozonbeskyttelsesvoks	2,0	2,0	2,0
Sot N 990 (MT-FF)**	20,0	20,0	20,0
Kritt	45,0	45,0	45,0
Naftenisk mineralolje (mykningsmiddel)	20,0	20,0	20,0
Stearinsyre	1,0	1,0	1,0
Sinkoksyd	5,0	5,0	5,0
Azodikarbonamid	-	5,0	5,0
2-merkaptimidazolin	-	-	1,0
Difenyltiourinstoff	-	-	1,0
** Av type "Sterling MT-FF"			
Mooney-scorch: 120°C (MS-5) etter			
7 dagers lagring ved 30±2°C	>45'	>45'	4'
etter 14 dagers lagring ved 30±2°C	>45'	>45'	3'

Sammenligningsforsøk:

	Blanding D	Blanding E
1081 A	23/1	23/2
Polykloropren (tiuramtypen)	100,0	100,0
Magnesiumoksyd	4,0	4,0
Difenylaminderivat	1,5	1,5
Ozonbeskyttelsesvoks	2,0	2,0
Sot	20,0	20,0
Kiselkritt	45,0	45,0
Mykningsmiddel	20,0	20,0
Stearinsyre	1,0	1,0
ZnO	5,0	-
Azodikarbonamid	5,0	5,0
Blandings Defo ved 80°C	120/5	130/5
Mooney Plastisitet-4' ved 100°C	19,0	19,5
Mooney Scorch-5' ved 120°C	32	over 45
Vulkametermåling ved 240°C.		

Disse sammenligningsforsøk viser at en vulkanisering av polykloropren av tiuramtypen (type G) er mulig uten ZnO. Blanding E synes sågar overlegen overfor blanding D i Mooney Scorch.

Med de angitte resepturer A, B og C ble det fremstillet gummiblandinger på vanlig måte på et valseverk.

Det ble opptegnet vulkameterkurver.

Figur 1 viser vulkameterkurvene av de tre blandinger A, B og C etter lagring i 7 dager ved $30 \pm 2^\circ\text{C}$, opptatt med et Frank-vulkametertype 9011, byggetype Bayer, temperatur 150°C , måleområde 6 short, fremadskyvning 600 mm/h.

Figur 2 viser vulkameterkurver etter lagring i 14 dager ved $30 \pm 2^\circ\text{C}$ med samme måleapparat som omtalt ved figur 1, og under samme betingelser.

Figur 3 viser vulkameterkurvene av blandingen A og B etter lagring i 14 dager ved $30 \pm 2^\circ\text{C}$, opptatt med et måleapparat som omtalt for figur 1, temperatur 240°C , måleområde 6 short, fremadskyvning 1200 mm/h.

Blanding C var ikke målbar.

Mooney-shorts ble bestemt ifølge DIN 53 524.

Vulkaniseringen foregikk i saltbad ved 240°C etter de angitte lagringstider.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til fremstilling av et cellulært vulkanisat av merkaptanmodifisert polykloropren ved oppvarming av en blanding som inneholder magnesium- og/eller sinkoksyd som vulkaniseringsmiddel og forøvrig de vanlige tilsetninger som mykningsmidler og fyllstoffer, men ingen av de vanlige vulkanisasjonsakseleratorer, k a r a k t e r i s e r t v e d at man som kombinert akselerasjons- og oppskummingsmiddel anvender azodikarbonamid i en mengde på 4-10 vektdeler pr. 100 vektdeler polykloropren.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man arbeider ved vulkaniseringstemperaturer fra 240 til 280°C .

3. Vulkaniserbar og oppskumbar blanding for fremstilling av cellulære vulkanisater ifølge krav 1, inneholdende magnesium- og/eller sinkoksyd som vulkaniseringsmiddel og for-

133075

— øvrig de vanlige tilsetninger som mykningsmidler og fyllstoffer, men ingen av de vanlige vulkanisasjonsakseleratorer, k a r a k - t e r i s e r t v e d at den som kombinert akselerasjons- og oppskumningsmiddel inneholder azodikarbonamid i en mengde av 4-10 vektdeler pr. 100 vektdeler polykloropren.

133075

FIG. 1

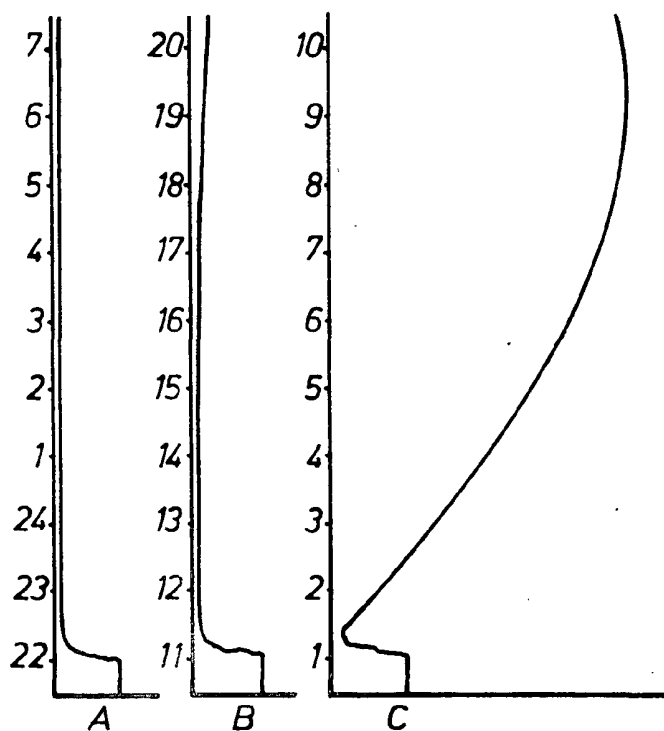


FIG. 2

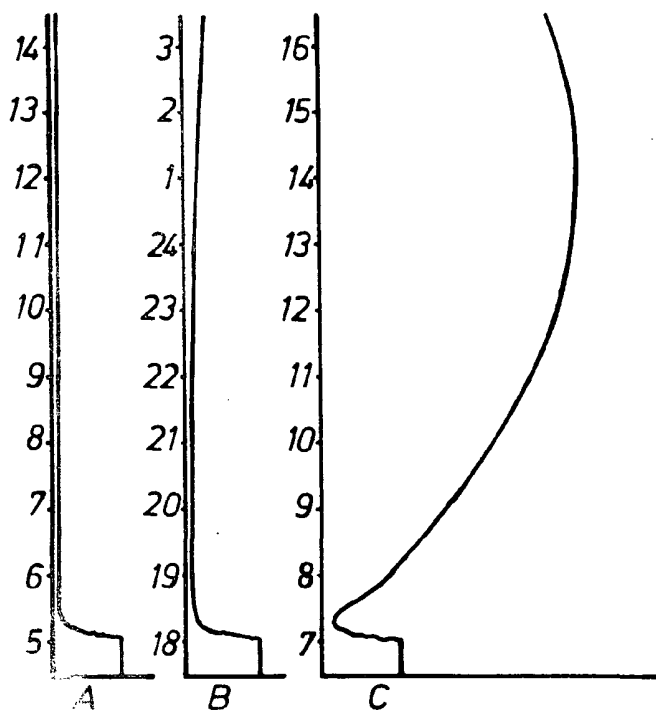


FIG. 3

