



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **169657**

(13) B

(51) Int Cl⁵ C 08 K 5/36, C 08 L 21/00

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	873425	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	14.08.87	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	14.08.87	(30) Prioritet	15.08.86, US, 896688
(41) Alm. tilgj.	16.02.88		
(44) Utlegningsdato	13.04.92		

(71) Patentsøker	The Goodyear Tire & Rubber Company, 1144 East Market Street, Akron, OH 44316-0001, US
(72) Oppfinner	Howard Allen Colvin, Tallmadge, OH, US Charles Lee Bull Jr., Akron, OH, US
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for fremstilling av svovel-olefin-vulkaniseringsmiddel for naturlig og syntetisk gummi og anvendelse av dette

(56) **Anførte publikasjoner** Britisk (GB) patent nr. 1232056, USA (US) patent nr. 2989513.

(57) **Sammendrag** Gummivulkaniseringsmidler fremstilles ved å omsette svovel med et olefin ved 140 - 160° C i et vandig reaksjonsmedium under tilstedeværelse av en basisk katalysator og et dispergeringsmiddel.

Fremstilling av vulkansierte gummiprodukter omtales også.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av svovel-olefin-vulkaniseringsmiddel for naturlig og syntetisk gummi. Oppfinnelsen angår også anvendelse av vulkaniseringsmidlet ved fremstilling av vulkaniserte produkter som omfatter en større andel gummi og en mindre andel av materialet fremstilt i overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse. Nærmere bestemt angår oppfinnelsen en ny fremgangsmåte for fremstilling av et nyttig gummiherdningsmiddel som tilveiebringer en gummi med forbedrede fysikalske egenskaper.

Oppnåelse av en ensartet fordeling av elementært svovel i gummiråstoffer har vært et alvorlig problem for gummiindustrien, og et problem som har vært gjenstand for stor oppmerksomhet. Problemer som tilskrives dårlig fordeling av svovel i gummien omfatter vandring av svovelet til overflaten av gummiråstoffet, vanligvis henvist til som "blomstring"; nedsettelse av bindeevne på overflaten av gummiråstoffet; variasjon av de fysikalske egenskaper til vulkaniserte produkter fra parti til parti.

Gummiblandinger med høye svovelnivåer kan utvise problemer med svovelblomstring på overflaten av den uvulkaniserte gummi. Dette overflatelag av svovel krystalliserer og forårsaker et tap av oppbygningsbindeevne som kan forårsake problemer i oppbygging av dekk.

Et stort antall modifikasjoner av standard gummifremstillingsteknikker er anvendt for å redusere svovelblomstringstendensene til et minimum. Disse tidligere metodikker innbefatter anvendelse av uoppløselig svovel i gummiblandingen; begrensning av gummiblandingsens blandingstemperaturer under svoveltilsetningsstadiet; og reduksjon av varmehistorien som forbindelsen utsettes for under fremstilling, til et minimum.

Uoppløselig svovel dannes ved hurtig avkjøling og herding av smeltet svovel som holder mer enn 159° C (fortrinnsvis $200 - 250^{\circ}$ C). Dette produkt består hovedsakelig av langkjedede svovelmolekyler og en mindre mengde av oppløselige S_8 -ringer. Det er en tendens hos de langkjedede molekyler til å gå tilbake til den mer stabile oppløselige form dersom de utsettes for høyere temperaturer, lange lagringstider og/eller negativt virkende lagringsomgivelser.

Kommersielle uopløselige svovelprodukter inneholder en stabilisator som reduserer denne tendens. Når uopløselig svovel blandes i en gummiforbindelse, forekommer det som mer eller mindre adskilte partikler av varierende størrelse i gummifasen. Over 118° C forekommer en betydelig tilbakedannelse til den oppløselige svovelform med resulterende svovelblomstring.

En fremgangsmåte anvendt gjennom årene har vært å blande svovel med et ikke-konjugert dien som er antatt å forøke forenligheten med gummi. Den polymere struktur er også antatt å forbedre stabiliteten av svovelkjedene mot nedbrytning til oppløselige S_8 -enheter under normale lagrings- og fremstillingstemperaturer og likevel lett tillate frigjøringen av svovel til kryssbinding ved vulkaniseringstemperaturer.

Britisk patentskrift nr. 1 232 056 fremlegger en fremgangsmåte for fremstilling av et vulkaniseringsmiddel for naturlige og syntetiske gummier som omfatter oppvarming sammen, ved en temperatur på fra $100 - 250^{\circ}$ C, av mellom 3 og 50 vektdele svovel og én vektdele av et konjugert diolefin i nærvær av en katalytisk mengde av et amin, som et dimethyl-substituert tertiært amin.

US-patentskrift nr. 2 989 513 fremlegger en gummiblanding som omfatter naturlige eller syntetiske elastomere og fra 1 til 12 vekt%, basert på vekten av nevnte gummi, av et herdningsmiddel som omfatter minst én interpolymer av svovel og et olefinisk hydrocarbon utvalgt fra styren, alfa-methylstyren, buten, isobutylene, diisobutylene, triisobutylene, ethylene og propylene.

US-patentskrift nr. 3 544 492 fremlegger et forbedret herdningsmiddel som er en harpiksaktig blanding dannet ved reaksjonen av ett eller flere olefiniske materialer og et s-triazin, substituert med tre grupper som inneholder aktivert terminal umettethet og svovel.

US-patentskrift nr. 3 264 239 fremlegger en fremgangsmåte og et vulkaniseringsmiddel som omfatter fremstilling av en blanding av svovel, linfrøolje og dicyclopentadien, oppvarming av den resulterende blanding ved $125 - 135^{\circ}$ C i minst 5 timer for å danne en interpolymer, og avkjøling og isolering av

det interpolymere produkt.

US-patentskrift nr. 3 523 926 fremlegger et vulkaniseringsmiddel for gummier som fremstilles ved oppvarming av konjugerte diolefiner med svovel i nærvær av katalytiske mengder aminer.

US-patentskrift nr. 4 564 670 beskriver et dispergert svovelprodukt dannet ved dispergering av partikulært svovel i et flytende poly(cis-isopren)-dispergeringsmiddel. Produktet kan dannes ved ganske enkelt å blande det flytende poly(cis-isopren)-dispergeringsmiddel med en større mengde svovel inntil det ønskede produkt fremkommer.

Kanadisk patentskrift nr. 965 231 gjør krav på en fremgangsmåte for forbedring av dispergeringsevnen av uoppløselig svovel i gummi, som omfatter blanding av uoppløselig svovel som inneholder opp til 70 vekt% oppløselig svovel, med fra 0,3 til 5 vekt%, basert på den totale vekt av svovelet, av et dispergeringshjelpemiddel utvalgt fra en spesifikk gruppe alkylfenoxy-poly(ethylenoxy)-ethanolforbindelser.

Japansk patentpublikasjon nr. 57-133135 fremlegger en gummiblanding med forbedret svovelblomstring, karakterisert ved tilsetning av triisopropanolamin, diisopropanolamin, monoisopropanolamin eller blandinger derav til en gummiblanding, sammensatt av 2 til 10 vektdele svovel som et vulkaniseringsmiddel blandet i 100 deler gummi utvalgt fra naturlig gummi, syntetisk gummi eller gummi blandet fra de to.

Ut fra en betraktning av metodikkene i kjent teknikk for fremstilling av svovel-olefinforbindelser, viser det seg tydelig at reaksjonsproduktet av svovel og et olefin fører til eller kan føre til materialer som er viskøse, flytende eller faste stoffer. For eksempel viser US patentskrift nr. 3.259.598 at et svovel-linfrøolje-styren-reaksjonsprodukt kan anvendes for å vulkanisere gummi. Produktet fra denne reaksjonsblanding må pulveriseres før det kan inkorporeres i elastomeren på grunn av de fysikalske egenskaper til svovel-olefinforbindelsen.

Ensartet dispersjon av svovelet i gummien er en forutsetning for ensartet vulkanisering og vulkaniseater med optimale mekaniske egenskaper, og mange svovel-olefin-

vulkaniseringsforbindelser ifølge kjent teknikk krever at det foretas pulverisering eller knusing av svovel-olefinforbindelsen før dens anvendelse i gummi. Dette problem er overvunnet gjennom den eksemplifiserte oppfinnelse hvor svovel-olefinforbindelsene fremstilles ved å omsette svovel og et olefin ved 5 omrystning i vann som eventuelt inneholder en base som katalysator og et dispergeringsmiddel.

Vannet tjener som et medium i hvilket svovelet kan smelte og reagere med olefinet til partikkelform. Når reaksjonsblandingen avkjøles, stivner svovel/olefinforbindelser i 10 en kuleformet tilstand. Vannet kan også virke som en varmebeholder for den eksoterme reaksjon.

Med foreliggende oppfinnelse tilveiebringes det således en fremgangsmåte for fremstilling av et svovel-olefin-vulkaniseringsmiddel for naturlig og syntetisk gummi. 15

Fremgangsmåten er kjennetegnet ved 1) fremstilling av en blanding av vann, svovel og et olefin, hvori det er fra 1 til 50 vektdele svovel pr. vektdele olefin, og hvori vektforholdet mellom olefin + svovel og vann varierer fra 1:2,5 til 1:60; 20 2) oppvarming av blandingen til 120-200°C under omrøring, hvorved det dannes et granulært vulkaniseringsmiddel; 3) avkjøling og isolering av det granulære vulkaniseringsmiddel.

Det således fremstilte svovel-olefin-vulkaniseringsmiddel kan anvendes for fremstilling av et gummiaktig, vulkanisert produkt ved vulkanisering av et gummiaktig materiale som oppviser en tilgjengelig umettethet, utvalgt fra naturlige og syntetiske polyisoprener, polybutadiener, polykloroprener, kopolymerer av isobutylene og isopren, kopolymerer av butadien- 30 1,3 og styren og kopolymerer av butadien-1,3 og akrylonitril.

Gummiene som er anvendelige som bestanddeler i de vulkaniserte produkter fremstilt ifølge oppfinnelsen, innefatter gummiaktige materialer med tilgjengelig umettethet, som naturlige og syntetiske vulkaniserbare gummier og gummiaktige 35 polymerer av diener, fortrinnsvis av åpen kjede-konjugerte diener med fra 4 til 8 carbonatomer. Spesielle eksempler på gummiaktige materialer som kan dra nytte av den svovel-olefiniske forbindelse ifølge foreliggende oppfinnelse, er naturlig

gummi, polybutadien-1,3, polyisopren, poly-2,3-dimethylbutadien-1,3 og poly-2-klorbutadien-1,3 og lignende. Andre gummier som er anvendelige er de syntetiske gummier, som de
erholdt fra 1,3-diener ved hjelp av polymerisering, eller de
5 gummiaktige kopolymerer, terpolymerer og lignende diener som er konjugert med hverandre eller med én kopolymeriserbar monomer slik som isobutylene, styren, akrylonitril, metylakrylat, ethylakrylat, metylmethakrylat og 4-vinylpyridin og lignende. De polymere diengummier inneholder vanligvis minst 50 vekt%
10 av dietet og inneholder fortrinnsvis fra 55 - 85 vekt% av dietet. Imidlertid kan kopolymerer, terpolymerer og andre flerkomponentpolymerer med innhold av så lite som 35 vekt% eller mindre dien, også anvendes. Ytterligere andre gummiaktige
15 materialer kan anvendes under utøvelsen av foreliggende oppfinnelse, som umettete polymerer med innhold av syregrupper, erholdt ved polymerisering av en hovedmengde av et konjugert dien med en olefinaktig umettet carboxylsyre. Ytterligere andre gummier kan anvendes, som dannet ved kopolymerisering av
20 diener med alkylakrylater, og ved polymerisering av et alkylakrylat med minst én annen umettet monomer, etterfulgt av hydrolyse. Gummiaktige polyesterurethener, polyetherurethener og polyesteramidurethener med herdningsbare dobbeltbindinger eller tilgjengelig umettethet, og gummier generert fra de
25 ovennevnte, kan også anvendes. Blandinger av to eller flere av de ovenfor nevnte gummier kan anvendes som bestanddeler i de vulkaniserte produkter fremstilt ifølge oppfinnelsen. De foretrukne gummier er de naturlige og syntetiske polyisoprener, polybutadiener, polykloroprener, kopolymerene av isobutylene med isopren, butadien-1,3 med styren, og butadien-1,3
30 med akrylonitril.

De nye svovel-olefinforbindelser fremstilt ifølge den foreliggende oppfinnelse omfatter forbindelser av svovel og én eller flere olefiniske forbindelser. Spesielle olefiniske
35 forbindelser som er anvendelige i den foreliggende oppfinnelse innbefatter, men er ikke begrenset til, olefiniske hydrocarboner som ethylen, propylen, buten, isobutylene-isopenten, diisobutylene, triisobutylene, hexyl-2-decen-1 og

heptadecen-7; cykloalkener som cyklopenten og cyklohexen; umettede terpener som pinen, camfen og myrcen; aralkener som styren, dihydronafthalen, inden, alfa-methylstyren og polyolefiner som butadien, isopren, kloropren, cyklopentadien, dicyklopentadien, cyklohexadien, vinylcyklohexen, 1,7-octadien og cyklooctadien. De foretrukne olefiniske forbindelser er styren, alfa-methylstyren, cyklopentadien og dicyklopentadien.

Elementært svovel anvendes ved fremstillingen ifølge oppfinnelsen av svovel-olefin-vulkaniseringsmidlet.

En katalysator kan anvendes for å lette dannelsen av svovel-olefinforbindelsen, selv om dette ikke er nødvendig. Representative for de basiske materialer som kan anvendes for å katalysere dannelsen av svovel-olefinforbindelsen, innbefatter calciumcarbonat, natriumcarbonat, natriumhydroxyd og tetramethylethylendiamin.

Representative for dispergeringsmidlene som kan anvendes ved fremstillingen av svovel-olefinforbindelsen, innbefatter polyethylenoxyder, carboxymethylcellulose og polyvinylalkohol.

Reaksjonen som danner svovel-olefinforbindelsen utføres fordelaktig og nødvendigvis i vann for å oppnå fordelene til den foreliggende oppfinnelse.

Vektforholdet mellom vann og svovel pluss olefin kan variere fra 2,5:1 til 60:1. Fortrinnsvis er forholdet 7:1 til 4:1 med 5:1 som det mest foretrukne. Vektforholdet mellom svovel og olefin kan variere fra 1:1 til 50:1, med 6:1 som det foretrukne.

Svovel-olefin-vulkaniseringsmidlet fremstilt ifølge den foreliggende oppfinnelse fremstilles ved temperaturer i området fra 120° C til 200° C, og fortrinnsvis fra 140 til 160° C. Aller helst utføres reaksjonen ved minst 150° C. Ved temperaturer under 145° C agglomererer kulene etter isole-ring medmindre en monomer som kan undergå kryssbinding, som divinylbenzen, anvendes i forbindelse med et peroxyd i reaksjonsblandingen. Reaksjonen utføres nødvendigvis i en lukket beholder, som en autoklav, fordi den utføres ved en temperatur over kokepunktet for vann.

De vulkaniserte produkter omfatter som vesentlige bestanddeler en hovedmengde av et enkelt gummiaktig materiale eller en blanding av to eller flere gummiaktige materialer og en mindre andel av en enkel eller en blanding av svovel-olefin-vulkaniseringsmidler. Andre passende blandingsbestanddeler som forsterkningsmidler, fyllstoffer, akseleratorer, plastifiseringsmidler, antioxyderende midler, motstandsmidler mot elding, harpikser, fargestoffer og fargepigmenter, kan anvendes sammen med de gummiaktige blandinger fremlagt heri, i mengder som vanligvis benyttes i gummi-industrien.

Svovel-olefin-vulkaniseringsmidlet er anvendelig i området fra 0,5 til 12 vektdeler pr. 100 vektdeler av det gummiaktige materiale som skal vulkaniseres. Det foretrukne område er fra 1 til 5 vektdeler pr. 100 vektdeler av det gummiaktige materiale. Gummiråvarene som inneholder herdningsmidlet og andre passende blandingsbestanddeler, kan blandes i en mølle eller en annen passende blandingsinnretning som en Banbury, og den resulterende blanding kan herdes ved temperaturer fra 120° C til 180° C, og fortrinnsvis fra 130 - 160° C.

De vulkaniserte produkter er anvendelige i dekkkjøreflater, dekk-sidevegger, dekkstamme-råstoffer, V-belter, hansker, skohæler, trykkingsvalser, fargede gummiartikler og hvor enn det er ønskelig å tilveiebringe en stabil elastomer som ikke utviser svovelblomstring.

I de følgende illustrerende eksempler er mengden av bestanddeler gitt i vektdeler hvis ikke annet er spesifisert.

30 Sammenligningseksempel 1 - Omsetning av DCPD og svovel

I en 500 ml kolbe utstyrt med en temperaturkontroll, nitrogeninnføringsrør og mekanisk røreverk, ble anbragt 225 g svovel, 75 g dicyklopentadien (DCPD) og 3 g N,N,N¹N¹-tetramethylethylen-diamin (TMEDA). Kolben ble skylt med nitrogen og blandingen ble oppvarmet til 140° C. Omrøring ble satt igang når svovelet hadde smeltet. Reaksjonen utviklet varme opp til 165° C, og blandingen ble for viskøs for å omrøres i løpet av 25 minutter. Produktet størknet ved 165° C og lignet etter avkjøling betong.

• Sammenligningseksempel 2

I en 500 ml kolbe utstyrt med en temperaturkontroll, nitrogeninnføringsrør og mekanisk røreverk, ble anbragt 270 g svovel, 30 g DCPD og 0,6 g TMEDA. Kolben ble skylt med nitrogen og blandingen ble oppvarmet til 140° C i 45 minutter. Det varme produkt ble helt ned i en aluminiumgryte hvor det til slutt størknet. Reaksjonskolben ble kassert på grunn av den vanskelighet det medførte å rense ut produktet.

10 Eksempel 1

I en 1-liters autoklav ble anbragt 75 g svovel, 25 g DCPD, 500 ml vann, 10 g calciumcarbonat som katalysator, og 6,5 g carboxymethylcellulose som et dispergeringsmiddel. Autoklaven ble skylt med nitrogen og oppvarmet til 140° C i 3 timer under omrøring. Autoklaven ble avkjølt til 13° C, og produkt i form av små brune kuler ble filtrert fra vannet. Differensiell sorteringsanalyse-kalorimetri viste at en reaksjon hadde funnet sted mellom svovelet og olefinet.

20 Eksempel 2

I en 4-liters autoklav ble anbragt 425 g svovel, 75 g DCPD, 2500 ml vann, 20 g calciumcarbonat som katalysator og 32 g carboxymethylcellulose som dispergeringsmiddel. Autoklaven ble skylt med nitrogen og oppvarmet til 150° C i 3 timer under omrøring. Etter avkjøling til romtemperatur ble produktet i form av små brune kuler filtrert fra vannet. Differensiell sorteringsanalyse-kalorimetri viste at en reaksjon hadde funnet sted.

30 Eksempel 3

1,0 g polyvinylalkohol ("Vinol" 203) ble oppløst i 2500 ml vann. Denne oppløsning ble overført til en 4-liters beholder med 425 g svovel, 75 g DCPD og 20 g calciumcarbonat. Beholderen ble forseglet og oppvarmet under omrøring til 150° C i 3 timer. Etter avkjøling til romtemperatur ble de små kuler av svovel/DCPD-forbindelse filtrert.

Eksempel 4

I en 4-liters autoklav ble anbragt 425 g svovel, 75 g DCPD, 2500 ml vann, 20 g calciumcarbonat og 5,0 g "Igepal"-630. Beholderen ble forseglet og oppvarmet til 150° C i 3 timer under omrøring. Etter avkjøling til romtemperatur ble svovel/DCPD-forbindelsen isolert som små strimler.

Eksempel 5Fravær av dispergeringsmiddel

I en 4-liters autoklav ble anbragt 425 g svovel, 75 g DCPD, 2500 ml vann og 20 g calciumcarbonat. Beholderen ble deretter forseglet og oppvarmet til 150° C i 3 timer under omrøring. Etter avkjøling til omgivelsestemperatur ble svovel/DCPD-forbindelsen isolert som små kuler.

Eksempel 6Fravær av katalysator

I en 4-liters autoklav ble anbragt 425 g svovel, 75 g DCPD, 2500 ml vann og 32 g carboxymethylcellulose. Autoklaven ble forseglet og oppvarmet til 150° C i 3 timer under omrøring. Etter avkjøling til omgivelsestemperatur, ble svovel/olefin-forbindelsen isolert som kuler.

Eksempel 7

I en 4-liters autoklav ble anbragt 1800 g vann, 478 g svovel, 84 g DCPD, 36 g carboxymethylcellulose og 15 g calciumcarbonat. Beholderen ble forseglet og oppvarmet til 150° C i 3 timer under omrøring. Etter avkjøling til romtemperatur ble kuler av svovel/olefin-forbindelse isolert.

Eksempel 8

I en 4-liters autoklav ble anbragt 425 g svovel, 75 g DCPD, 2500 ml vann, 20 g calciumcarbonat og 32 g carboxymethylcellulose. Beholderen ble forseglet og oppvarmet til 150° C i 3 timer under omrøring. Etter avkjøling til omgivelsestemperatur ble kulene filtrert.

Eksempel 9

I en 4-liters autoklav ble anbragt 425 g svovel, 60 g DCPD, 15 g styren, 2500 ml vann, 20 g calciumcarbonat og 32 g carboxymethylcellulose. Beholderen ble forseget og oppvarmet til 150° C i 3 timer under omrøring. Etter avkjøling ved omgivelsestemperatur ble kulene filtrert.

Den evne svovel-olefin-vulkaniseringsmidlet fremstilt ifølge eksemplene 8 og 9 hadde til å herde gummi, ble sammenlignet med den tilsvarende evne til uoppløselig svovel, ved anvendelse på en fremstilt uvulkanisert blanding av naturlig og syntetisk polyisoprenogummi.

To gummiråstoffer ble fremstilt ved anvendelse av den følgende resept fremlagt i Tabell I. Alle deler er vektdele.

15

	<u>Tabell I</u>	
<u>Bestanddel</u>	<u>Kontroll</u>	<u>Eksperimentell</u>
Polyisopren/Naturgummi (Ikke-produktiv)	176,05	176,05
Hexamethoxy-methylmelamin	2,80	2,80
20 Retarderende middel	0,10	0,10
Antioxyderende middel	0,75	0,75
Sinkoxyd	3,00	3,00
Akselerator	0,60	0,60
Sekundær akselerator	0,60	0,60
25 Uoppløselig svovel	3,00	-0-
Svovel-olefin--forbindelse fra Eksempel 8/9	-0-	2,83

Bestanddelene ble blandet i en Banbury. De anvendte mengder og materialer var de typisk anvendte i teknikken for fremstilling av vulkanisert gummi. Mengden av anvendt svovel-olefinforbindelse var slik at dets tilgjengelige svovel hadde en vesentlig tilsvarende vekt som vekten av svovelet som ble anvendt i kontrollen. Den påkrevde Banbury-blandingstid for å inkorporere svovel-olefinforbindelsen var lik den tid som var påkrevet for å inkorporere det uoppløselige svovel.

35

Som et ytterligere sammenlignende materiale, ble en kommersielt tilgjengelig svovel-olefinforbindelse, erholdt fra Wyrough og Loser, Inc. kjent som "Thio-Cure-BR" anvendt i stedet for det uoppløselige svovel og forbindelsene fra eksempler 8 og 9; imidlertid på et nivå av 3,0 istedenfor 2,83.

De vulkaniserbare blandinger ble presset ut og herdet i en gummipresse i 40 minutter ved 150° C, for å tilveiebringe herdede plater for analysering. De fysikalske egenskaper til kontrollene og de eksperimentelle prøver er fremlagt i Tabell II.

En kritisk faktor i anvendeligheten av gummikjemikalier er hvor godt de kan dispergeres i gummi. Dersom kjemikalene ikke er godt nok dispergert, kan de tydeligvis ikke fullt ut ta del i herdningen. Det er funnet ved hjelp av en dispergeringsanalyse, at svovel/DCPD/styrenforbindelsen fremstilt ifølge den foreliggende oppfinnelse dispergeres i gummi bedre enn en svovel/DCPD-forbindelse. Analysen består av en innblanding av materiale i gummi ved anvendelse av Banbury, forme plater av gummi ved hjelp av en valsemølle, og visuelt observere intakte kuler i et område med standard størrelse. Dispergeringsverdiene varierte fra 0 - 5, hvor 0 betyr fullstendig dispersjon og 5 betyr den dårligste dispersjon. Dispersjonsverdiene for kontrollene og eksempler 8 og 9 i Tabell II var kontroll - 0, svovel/DCPD - 4, svovel/DCPD/styren - 0, "Thio-Cure BR - 5". Analysen demonstrerer at svovelherdningsmidlene fremstilt ifølge den foreliggende oppfinnelse, når DCPD og styren anvendes som olefiner, utviser sammenlignbar dispergeringsevne i forhold til uoppløselig svovel, og mye bedre dispergeringsevne enn det kommersielt tilgjengelige Thio-Cure.

Dataene viser at svovel-olefinforbindelsen fremstilt ifølge den foreliggende oppfinnelse ble anvulket på et senere tidspunkt enn kontrollen, men herdet med en lavere hastighet. I tillegg nådde herdningsmidlene fra eksemplene 8 og 9 et mye høyere herdningsnivå enn det kommersielt tilgjengelige "Thio-Cure-BR".

Det ble videre funnet at de vulkaniserbare blandinger som inneholdt svovel-olefinforbindelsene fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse, viste samme motstand mot blomstring som blandinger fremstilt med uoppløselig svovel.

Fra de utførte studier på svovel-olefinforbindelsene fremstilt ifølge oppfinnelsen ble det demonstrert at elastomere som ble herdet med produktet av den foreliggende oppfinnelse, utviste mye mindre blomstring enn orthorhombisk svovel og samme blomstring som uoppløselig svovel.

De ovenfor beskrevne eksempler viser klart anvendeligheten av svovel-olefin-vulkaniseringsmidlene fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse. Vulkaniseringsmidlene kan anvendes i mange forskjellige gummiråstoffer, og de dannede vulkaniserte produkter oppviser fysikalske egenskaper som er sammenlignbare med de som oppnås med en konvensjonell svovelherdning, men uten noen av de ledsagende mangler som angår blomstring. Svovel-olefin-vulkaniseringsmidlene tilveiebringer således forbedrede resultater i forhold til de nåværende kjente kommersielle svovel-inneholdende vulkaniseringsmidler.

Tabell II - Fysikalske egenskaper

	<u>Eksempel 8</u>	<u>Eksempel 9</u>	<u>Kontroll</u>	<u>Thio-herding</u>
<u>Rheometer, 149° C 3 Deg. Arc, 100CPM, 60 min Motor</u>				
Vridningsmoment, min	15,7	15,8	15,0	15,6
Vridningsmoment, max.	74,1	75,0	82,7	61,6
TS2	4,2	4,4	3,7	4,4
T'C25	8,3	8,0	6,3	9,1
T'C90	21,7	21,0	21,2	28,8
Anvulking, MS/121° C				
Minimum	33,0	33,9	32,0	34,0
TS	18,3	19,6	16,8	20,2
Spesifikk vekt	1,167	1,169	1,169	1,168
Autografisk strekk				
Strekk, kg/cm ²	193,6	205,9	220,0	135,5
Forlengelse, %	390	420	410	320
300 % Modulus	2100	2050	2275	1750
Hardhet, avstivning A	81	81	81	78
Beste herding, Min @ 149° C	40	40	40	45
Aldring ved luftbombardering - 16 timer/121°C/5,6 kg/cm ²				13
Strekk, kg/cm ²	42,4	33,4	52,8	17,6
% forandring	-78	-84	-76	-87
Forlengelse, %	160	60	170	90
% forandring	-59	-86	-59	-72
Hardhet, avstivning A	81	85	82	76
Punktforandring	0	4	1	-2

169657

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av et svovel-olefin-
5 vulkaniseringsmiddel for naturlig og syntetisk gummi,
k a r a k t e r i s e r t v e d 1) fremstilling av en blanding av vann, svovel og et olefin, hvori det er fra 1 til 50
vektdele svovel pr. vektdele olefin, og hvori vektforholdet
mellom olefin + svovel og vann varierer fra 1:2,5 til 1:60;
10 2) oppvarming av blandingen til 120-200°C under omrøring,
hvorved det dannes et granulært vulkaniseringsmiddel;
3) avkjøling og isolering av det granulære vulkaniseringsmiddel.
- 15 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som olefin anvendes
en blanding av dicyklopentadien og styren.
3. Anvendelse av et vulkaniseringsmiddel fremstilt
20 ifølge krav 1 for fremstilling av et gummiaktig, vulkanisert
produkt ved vulkanisering av et gummiaktig materiale som oppviser en tilgjengelig umettethet, utvalgt fra naturlige og
syntetiske polyisoprener, polybutadiener, polykloroprener,
kopolymerer av isobutylene og isopren, kopolymerer av butadien-
25 1,3 og styren og kopolymerer av butadien-1,3 og akrylonitril.