



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 57771

C (45) Patentti myönnetty 10 10 1980
Patent meddelat
(51) Kv.kl./Int.Cl. C 08 L 11/00

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	3159/71
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	04.11.71
(23) Alkuperä — Giltighetsdag	04.11.71
(41) Tulut julkiksi — Blivit offentlig	06.05.72
(44) Nähtävöispanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.06.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	05.11.70
USA(US)	87318

(71) Merck & Co., Inc., 126 E. Lincoln Avenue, Rahway, New Jersey, USA(US)

(72) Albert Jan Dalhuisen, Sunnyvale, California, William Henry Deis,
Belmont, California, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Vulkanoituva kloropreenipolymeeriseos - Vulkaniserbar kloroprenpolymer-
blandning

Tämän keksinnön kohteena on vulkanoituva kloropreenipolymeeriseos, joka sisältää MgO:ta dispergoituna dispergointiaineeseen, jota on läsnä 5-70 paino-osaa 100 paino-osaa kohti MgO:ta, ja joka sisältää (1) kumin plastisoimisainetta, johon mahdollisesti on lisätty metallisaippuaa, (2) pinta-aktiivista ainetta tai (3) (1):n ja (2):n seosta.

Neopreeni on yleistermi, jota käytetään synteettisten elastomeerien ryhmälle, jotka pohjautuvat kloropreenin (2-kloori-1,3-butadieeni) polymeereihin. Neopreeniseosten ryhmä käsittää yleisesti kaksi luokkaa, rikillä modifioidut (esimerkiksi G-neopreenityyppi) ja ei-rikillä modifioidut (esimerkiksi W-neopreenityyppi). On ymmärrettävä, että tämä keksintö on sovellettavissa kaiken tyyppisiin kloropreenipolymeereihin, jotka on valmistettu polymeroimalla, esimerkiksi merkaptaanien tai muiden modifioimisaineiden (ketjunsiiirtoaineiden), kuten dialkyyliksantogeenidisulfidien läsnäollessa, tai rikin läsnäollessa, jonka jälkeen suoritetaan plastisoimiskäsittely, tai suorittamalla hyvin rajoitettu polymerointi ilman lisäaineita ja poistamalla sen jälkeen muuttumaton kloropreenimonomeeri. Kaikkia

näitä menetelmiä on selostettu lähemmin ammattikirjallisuudessa, Katso esimerkiksi US-patentteja 1 950 436, 2 227 517, 2 234 215 ja 2 567 117. Neopreeni GNA on esimerkki G-tyyppisestä neopreenistä. Tätä neopreeniä ja sen valmistusmenetelmää on selostettu G.S. Whitby'n toimittamassa kirjassa "Synthetic Rubber", sivuilla 769-771, [John Wiley and Sons Inc. (1954)]7.

Käytetyt kloropreenin polymeerit käsittävät sekä itse polykloropreenin että kloropreenipolymeeriä käyttäen valmistetut seokset. Kloropreenipolymeerien kanssa hapetuksenestoaineina, plastisoimisaineina, kovetusaineina, kiihdytysaineina, hidastusaineina, vahvistusaineina, pigmentteinä ja jatkoaineina käytetyt aineet ovat hyvin tunnettuja samoin kuin määrät, joita tulee käyttää eri tapauksissa. Tämä ammattitieto on sovellettavissa esillä olevaan keksintöön,

MgO:n käyttäminen neopreeniyhdisteiden käsittelyssä on hyvin tunnettua. Mekanismista, jolla MgO hyödyttää vulkanointiprosessia, ei olla täysin selvillä, mutta sen vaikutusta on lyhyesti selostettu Whitby'n kirjassa "Synthetic Rubber", (1954), sivuilla 775-776 (John Wiley), jonka mukaan saavutetaan käsittelyvarmuuden ja kovetusnopeuden välinen tasapaino, kun MgO sekoitetaan muiden oksidien, kuten sinkkioksidin kanssa. Sinkkioksidin käyttäminen ainoana kovetusaineena aikaansaa sekä nopean kovettumisen että yhdenmukaisen kovettumistilan pidennetyn vulkanoinnin jälkeen; so. tällaiset aineet ovat tasaisesti kovettavia ("flat curing"). Tällaisten yhdisteiden rajoitukset käsittävät huomattavan esivulkanoitumistaipumuksen ("scorchy") tai tuloksena on järjestelmän ennenaikainen vulkanoituminen. Tuloksena on lisäksi kovettumisen tasoituminen suhteellisen alhaisessa pisteessä. Magnesiumoksidin käyttäminen ainoana kovetusaineena tuottaa neopreeni-yhdisteitä, jotka ovat hyvin hitaasti kovettuvia ja turvallisesti käsiteltäviä, mutta niissä pyrkii kovetusaktiiviteetti jatkumaan. Magnesiumoksidi parantaa lisäksi vulkanaatin vanhenemisominaisuuksia, mahdollisesti toimimalla aineena, joka sitoo ne vähäiset kloorivetyt määrät, jotka vapautuvat neopreenista käsittelyn, kovetuksen ja vulkanaatin vanhenemisen aikana. Yhdessä sinkkioksidi ja magnesiumoksidi täydentävät toinen toisiaan tuottaen hyvin tasapainoitettuja materiaaleja, joiden ominaisuuksia voidaan vaihdella, usein eduksi, säätämällä näiden oksidien välistä suhdetta.

Keksinnön mukaiselle vulkanoituvalla kloropreenipolymeeriseokselle on tunnusomaista, että se sisältää pentaerytritolia 2-100 paino-osaa 100 paino-osaa kohti MgO:ta, jolloin MgO:n, dispergointiaineen ja pentaerytrolin yhteismäärä on 2-16 paino-osaa 100 paino-osaa kohti polymeeriseosta.

Käytettäessä MgO:n ja pentaerytrolin synergististä seosta saadaan tulokseksi parannettu Mooney'n esivulkanoitumissuoja ja ei-vulkanoidulle neopreenille parantunut käsittely- ja varastointivarmuus. Synergistisellä seoksella ei myöskään

ole haitallista vaikutusta neopreenin vulkanaatin ominaisuuksiin. Tästä on tuloksena vähemmän jätettä ja laajempi toimintavapaus ja parempi joustavuus ei-vulkanoidun neopreenin käsittelyssä ja varastoinnissa.

MgO:ta käytetään neopreenin käsittelyyn yleensä sekä jauheen että dispersion muodossa. Käytettäessä pentaerytritolia sisältäviä MgO-dispersioita saadaan valmisteita, joilla on parannettu Mooney'n esivulkanoitumissuoja (alkuperäisessä valmisteessa ja vanhentumisen jälkeen) verrattuna MgO-valmisteisiin, joita nykyisin käytetään kumiteollisuudessa. MgO-dispersioita voidaan käyttää neopreenin käsittelyssä joko nestemäisessä tai kiinteässä muodossa. Dispersiot voidaan toimittaa neopreenin valmistajille esimerkiksi tahtaan, puikkojen, möhkäleiden tai pallojen jne. muodossa, jotta dispersioita voitaisiin sopivasti käyttää neopreenin käsittelyssä. MgO-dispersion kulloinkin kysymykseen tuleva muoto on valittavissa ja voidaan valmistaa käyttämällä tällä alalla tavanomaisia hyvin tunnettuja menetelmiä.

Teollisuudessa on hyvin tunnettua, että MgO joutuessaan alttiiksi ilmakehän kosteudelle ja hiilidioksidille muuttuu nopeasti karbonaatiksi tai hydroksidiksi. Magnesiumkarbonaatti tai magnesiumhydroksidi eivät kuitenkaan ole kumpikaan tehokkaita neopreenin vulkanoinnissa sillä tavalla kuin MgO on tehokas. Tämän vuoksi on jatkuvasti huolehdittava siitä, ettei neopreenin käsittelyyn aiottu MgO-valmiste kärsi aktiviteetin menetystä. Eräs toinen dispersioiden etu koskee niiden kykyä säilyttää MgO:n aktiviteetti huomattavan pitkiä varastointiaikoja käyttämättä varotoimenpiteitä, joita teollisuudessa joudutaan normaalisti suorittamaan.

Keksinnön mukaisiin kloropreeniseoksiin käytetään MgO:n "neopreenilaatua", jotka ovat saostettuja ja saostamisen jälkeen kalsinoituja. Näiden lievästi kalsinoitujen, erittäin pinta-aktiivisten MgO:n muotojen lisäksi voidaan käyttää myös vähemmän aktiivisia MgO:n tyyppejä. Tähän vähemmän aktiivisten MgO-materiaalien ryhmään sisältyvät voimakkaasti kalsinoidut MgO-tyypit.

Käytettävä pentaerytritolin määrä ei ole kriittinen ja voi vaihdella välillä noin 2-100 paino-osaa pentaerytritolia 100 osaa kohti MgO. Edullinen alue voi vaihdella välillä noin 5-25 osaa 100 osaa kohti MgO. Dispersion väliaine voi koostua jostain seuraavista: (1) kumin plastisoimisaine; (2) pinta-aktiivinen aine; (3) kumin plastisoimisaineen ja pinta-aktiivisen aineen ja/tai metallisaippuan yhdistelmä. Dispergoivan väliaineen määrä ei ole kriittinen ja voi vaihdella välillä noin 5-70 paino-osaa väliainetta 100 paino-osaa kohti MgO. Siinä tapauksessa, että dispergoiva väliaine koostuu kumin plastisoimisaineen ja pinta-aktiivisen aineen tai metallisaippuan seoksesta, voi plastisoimisaineen ja pinta-aktiivisen aineen

tai metallisaippuan määrä vaihdella välillä 1 % - 99 % suhteessa muihin. Tehokkaan dispergoivan väliaineen muodostamiseksi voidaan toisin sanoen käyttää plastisoimisaineen ja pinta-aktiivisen aineen tai metallisaippuan seosta, joka seos voi olla pääasiallisesti kumin plastisoimisainetta tai pääasiallisesti pinta-aktiivista ainetta tai metallisaippuaa, ja kaikki yhdistelmät sisältyvät näihin arvoihin. Tarkoituksena on lisäksi, että pinta-aktiivisen aineen ja metallisaippuan seosta voidaan käyttää yhdistelmänä kumin plastisoimisaineen kanssa, jolloin pinta-aktiivisen aineen suhde metallisaippuaan vaihtelee välillä 1-99 % suhteessa toisiinsa. Siinä tapauksessa, että dispergoiva väliaine sisältää pinta-aktiivisen aineen ja metallisaippuan seosta yhdistelmänä kumin plastisoimisaineen kanssa, ei seoksen määrä suhteessa kumin plastisoimisaineeseen ole kriittillinen ja voi vaihdella välillä noin 1-99 % laskettuna kumin plastisoimisaineen painosta.

Neopreenin käsittelyyn käytettävän MgO-pentaerytritolidispergoivan väliaineen määrä vaihtelee yleensä välillä noin 2-16 paino-osaa 100 osaa kohti kumia. Tämä käsittää järjestelmät, joissa MgO:n ja pentaerytritolin synergististä seosta käytetään käsittelymateriaalina sekä muiden metallioksidien läsnäollessa että siinä tapauksessa ettei niitä ole läsnä. Useimpia sovellutuksia varten on suositeltu määrä 4 osaa 100 osaa kohti kumia.

Pentaerytritolin laatu ei ole kriittillinen ja mitä tahansa pentaerytritolin kaupallista lähdettä voidaan käyttää keksintöä käytäntöön sovellettaessa. Esimerkiksi itse puhdas yhdiste sinänsä samoin kuin sellainen pentaerytritolin teknillinen laatu kuin "Hercules" [®] PE-200", jolla on seuraavat ominaisuudet, ovat tehokkaita keksintöä käytäntöön sovellettaessa:

"PE-200"

monopentaerytritolin pitoisuus, %	88 $\pm$ 2
hydroksyyliipitoisuus, %	48 $\pm$ 1
tuhkaa (Na ₂ SO ₄ :na), %	0,01 maks.
kokonaiskiinteäainepitoisuus, %	99,5 min.
väri, ASTM Pt-Co	35 maks.

Hienous

200-mesh'in seulalle pidähtynyt määrä, % ei yhtään

325-mesh'in seulalle pidähtynyt määrä, % 1,0 maks.

Kumin plastisoimisaine, jota voidaan käyttää tätä keksintöä käytäntöön sovellettaessa, ei ole kriittillinen ja käsittää sellaisia plastisoimisaineita, jotka kumialan ammattimiehet hyvin tuntevat ja joita tavanomaisesti käytetään tähän tarkoitukseen. Tältä osalta viitataan Morton'in kirjaan "Introduction to Rubber Technology, sivut 151-171, Reinhold Publ. Comp. (1964); Murray'n ja Thompson'in julkaisuun "The Neoprenes", sivut 39-41, Du Pont (1963); tällöin viitataan näissä esitettyihin plastisoimisaineisiin, Tähän ryhmään kuuluvia ovat:

vuoriöljyt, kuten parafiiniset, nafteeniset ja aromaattiset, Hartsit, vahat ja asfaltti, jotka on johdettu vuoriöljystä, sisältyvät myöskin tähän ryhmään, Mukaan luetaan myöskin mineraaliöljyt;

esterit, kuten orgaanisten alkoholien ja moniemäksisten happojen esterit; hartsit ja polymeerit, kuten aromaattiset hiilivetyhartsit, polyisobutyleeni ja polybutyleeni;

öljyt, pihka ja hartsit, jotka on saatu mäntypuista, sekä kivihiiliterva.

Luonnon rasvat ja öljyt (ravinnoksi kelpaavat öljyt, puhalletut öljyt, rasvahapot).

Tyypillisinä vuoriöljyjen esimerkkeinä voidaan erityisesti viitata parafiinisiin vuoriöljyihin, kuten esim. "Cyclolube"® 2310" (Golden Bear Oil Co), nafteeniset öljyt, kuten "Shellflex"® 371" (Shell Chemical Company) ja "Cyclolube"® 138" (Golden Bear Oil Company) ja aromaattiset öljyt, kuten "Bearflex"® LPO" (Golden Bear Oil Company) ja "Califlux"® 550" (Golden Bear Oil Company). Esimerkkejä estereistä ovat butyylioleaatti, dibutyyliftalaatti ja trikresyylifosfaatti, dioktyylisepakaatti, trioktyylifosfaatti ja trietyleeniglykolikaprylaatti. Tyypillisiä hartseja ja polymeerejä ovat "Kenflex"® N", (aromaattinen hiilivety "BRC"®-22", "Para-Flux"® ja "Vistanex"® LM-MH" (ei-värijäävä polyisobutyleeni, jonka viskositeettimääritykseen pohjautuva keskimääräinen molekyylipaino (Staudinger) on 10,000-11,700). Tyypillisiä ravinnoksi kelpaavia öljyjä, joita voidaan käyttää kloropreenipolymeerien yhteydessä, ovat pellavansiemenöljy, rapsiöljy ja safloriöljy.

Plastisoimisaineina käytettyjen tyypillisten vuoriöljyjen ominaisuudet ovat seuraavanlaiset:

"Shellflex"® 371"	
viskositeetti, SSU/37,8°C	420
SSU/98,9°C	53,1
paino, °API	26,1
ominaispaino/15,5°C	0,8978
väri, ASTM	LO.5
leimahduspiste, COC, °C	215,6
valulämpötila, °C	-31,7
haihtuvuus, 22 tuntia/107,2°C paino-%	0,62
neutralointiluku mg KOH/g	0,03
Tislaus, °C	
kiehumisen alkupiste	376,7
5 %	396,1
10 %	402,8
50 %	432,2
90 %	462,8

aniliinipiste, °C	98,3
UV-absorptiokyky 260 μ m	0,9
viskositeetti-paino-vakio	0,840
taitekerroin/20°C	1,4890
refraktiiviteettikerroin (Refractivity Intercept)	1,0423
Molekyylianalyysi, savi-geeli, paino-%	
asfalteenihiilivetyjä	0
polaarisia yhdisteitä	0,3
aromaattisia aineita	15,5
tyydytettyjä aineita	84,2
Hiiliatomianalyysi, %	
aromaattisia hiiliatomeja, C _A	2
nafteenisia hiiliatomeja, C _N	44
parafiinisia hiiliatomeja, C _P	54
ASTM-kumin jatkoaineöljytyyppiä	4

	"Califlux [®] 550"	"Bearflex [®] LPO"	"138"	"4053"	"Cyclolube [®] " "2310"
Ominaispaino, 15,5°C	1,0217	0,9679	0,9573	0,9053	0,9236
°API-paino	7,0	14,7	16,3	24,8	21,7
Väri, ASTM D-1500	D8,0	2,0	5	3,0	3,0
Viskositeetti, SUS, 37,8°C	313,000	130	2,500	539	1430
Viskositeetti, SUS, 98,9°C	475	38,1	86,3	56,6	78,9
Valulämpötila, °C	32,2	-37,2	-9,4	-28,9	-12,2
Leimahduspiste, COC, °C	240,6	154,4	218,3	204,4	223,9
Syttymispiste, COC, °C	268,3	187,8	243,3	235	260
Aniliinipiste, °C	---	15	70	95,6	90,7
Seka-aniliinipiste, °C	35,4	---	---	---	---
Keskim. molek. paino	435	255	411	436	410
Taitekerroin, 20°C	1,5843	1,5422	1,5294	1,4936	1,5043
Molekyylianalyyysi					
ASTM D-2006 (Rostler)	ei yhtään	ei yhtään	ei yhtään	ei yhtään	ei yhtään
Asfalteenihiilivetyjä	31	2	10	1	2
Ensimmäisiä asidafiineja	22	17	14	4	9
Toisia asidafiineja	38	63	37	26	33
Parafiineja	9	18	39	69	56
Aromaattista geeliä	91	82	61	31	44
Molekyylianalyyysi, ASTM D-2007 (savi-geeli)					
Asfalteenihiilivetyjä	ei yhtään	ei yhtään	ei yhtään	ei yhtään	ei yhtään
Polaarisia yhdisteitä	28	3	10	1	2
Aromaattisia	63	77	50	26	40
Tyydyttyjä	9	20	40	73	58
Neutraalointiluku	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03

57771

	"Califlux® 550"	"Bearflex® LPO"	"138"	"Cyclolube®" "4053"	"2310"
Viskositeettikerroin	-1146	-104	-56	43	18
Viskositeetti-painovakio	0,9667	0,9520	0,9020	0,8426	0,8653
Taitekerroin (Intercept)	1,0748	1,0548	1,0526	1,0444	1,0463
n-d-M					
% C _A	54	38	23	6	10
% C _N	7	34	37	40	43
% C _P	39	28	40	54	47
kg/l	1,03	0,96	0,95	0,90	0,92

Plastisoimisaineena hyvin tunnettujen tyyppillisten mineraaliöljyjen ominaisuudet ovat seuraavat:

Leatu n:o	Omingaispaine 15,5°C:ssa	Saybolt- viskositeetti 37,8°C:ssa	Kinemaattinen viskositeetti (sentistokea) 37,8°C:ssa	Engler-viskositeetti 20°C	ASTM valulämpötila (maks.) °C	Leimahduspiste COC (min.) °C
-----------	-----------------------------	---	---	------------------------------	----------------------------------	---------------------------------

350 USP	0,880/0,895	345/355	74/77	32,0	5,6	-23	221,1
85 NF	0,845/0,860	80/90	15/18	5,0	2,0	-7	187,8

Tyypillisiä esimerkkejä metallisaippuoista eli metallien rasvahappoeste-reistä, jotka kuuluvat esillä olevan keksinnön puitteisiin, ovat Ca:n, Al:n, Mg:n ja Fe:n stearaatit, oleaatit, palmitaatit, ja oktoaatit. Muita käyttökelpoisia metalleja ovat Zn, Cd, Ba, Pb, Na, K, Li ja Ni. Edullisia esimerkkejä metallisaip-puoista ovat Mg-stearaatti, Ca-stearaatti, Al-stearaatti, Fe-distearaatti ja Fe-tristearaatti.

Tämän keksinnön puitteisiin kuuluvaksi tarkoitettut pinta-aktiiviset aineet ovat joko ei-ionisoituvia tai ionisoituvia tai näiden seoksia. Hyvin tunnettujen materiaalien kuvaavina ryhminä voidaan viitata seuraaviin:

Ei-ionisoituvat aineet

mono- ja diglyseridit,

sorbitaanirasvahappoesterit,

polyoksietyleenisorbitaanirasvahappoesterit,

polyoksietyleenisorbitoliesterit,

polyoksietyleenihapot,

rasva-alkoholit,

polyetyleeniglykolit,

nonyylifenoksipoly(etyleenioksi)etanolit,

seuraavien alkoholien rasvahappoesterit: glyseroli, etyleeniglykoli,

di- ja polyetyleeniglykoli, propyleeniglykoli,

modifioitu poly(vinyylipyrrolidoni), kuten

"Ganex[®]V"-polymeerit,

modifioitu pienimolekyyllipainoinen polyetyleni, (kuten "Epolene[®]").

Ionisoituvat aineet

Alkyyliaryylisulfonaatit

On huomattava, että pinta-aktiivisen aineen valinta ei ole kriittinen keksintöä käytäntöön sovellettaessa sikäli kuin se on joko ei-ionisoituva tai ionisoituva eikä häiritse neopreenin vulkanoimista.

Tyypillisiä pinta-aktiivisia aineita ovat seuraavat:

Aineen nimi

Luokka

Ei-ionisoituvia aineita

"Span [®] 40", sorbitaanimonopalmitaattia	Sorbitaanirasvahappoesteri
"Span [®] 80", " mono-oleaattia	" " "
"Span [®] 85", " trioleaattia	" " "
"Tween [®] 20", polyoksietyleni (20)	Sorbitaanimonolauraatti
"Tween [®] 40", " (20)	" monopalmitaatti
"Tween [®] 60", " (20)	" monostearaatti
"Tween [®] 80", " (20)	" mono-oleaatti
	Polyoksi- etyleni- sorbitaani- rasvahappo- estereitä

"Renex [®] 20", rasva- ja hartsihappojen seoksen polyoksietyleeniestereitä	Polyoksietyleenihappoja
"Tergitol [®] NPX"	nonyylifenyylipolyglykolieetteri
Aineen nimi	Luokka
Ei-ionisoituvia aineita	
"Tergitol [®] 15-S-9"	lineaarinen alkoholipolyglykolieetteri
"Emulphor [®] VN-430"	polyoksietyloitu rasvahappo
"Igepal [®] CO-430"	nonyylifenoksipoly(etyleenioksi)-etanoli
glyserolimonostearaatti	glyserolin rasvahappoesteri
glyserolitristeraatti	" " "
setyylistearyylialkoholi	rasva-alkoholi
"Carbowax [®] 4000"	polyetyleeniglykoli
"Epolene [®] E-14"	modifioitu pienimolekyyllipainoinen polyetyteeni
"Ganex [®] V-216"	modifioitu poly(vinyylipyrrolidoni)

Ionisoituvia aineita

"Atlas [®] G3300"	Alkyyliaryylisulfonaatti
----------------------------	--------------------------

Ei-ionisoituvien ja ionisoituvien aineiden lisäesimerkkeinä, joita voidaan käyttää tätä keksintöä käytäntöön sovellettaessa, viitataan sellaisiin julkaisuihin, kuten "General Characteristics of Atlas Surfactants" (1963) ja Detergents and Emulsifiers 1969 Annual, toimittanut John W. McCutcheon; tässä viitataan niissä esitettyihin ei-ionisoituviin aineisiin.

Tyypillisiä esimerkkejä pinta-aktiivisten aineiden yhdistelmistä yhdessä metallisaippuoiden kanssa tai ilman niitä, ovat mm. seuraavat:

(Ainesten edullinen suhde on ilmoitettu sulkeissa).

"Span [®] 80"/"Tween [®] 60" (50/50)
" " /"Tween [®] 80" (60/40)
" " / " " /etyleeniglykolimonostearaatti (25/25/50)
" " / " " /glyserolimonostearaatti (40/30/30)
" " / " " /"Epolene [®] E-14" (20/15/65)
" " / " " /Ca-stearaatti (40/30/30)
" " / " " /"Carbowax [®] 4000" (40/30/30)
" " /Ca-stearaatti (60/40)
" " /Al-stearaatti (60/40)
"Igepal [®] CO-430"/Ca-stearaatti (67/33)
" " " /Al-stearaatti (67/33)

Joskaan ei täysin tunneta tarkkoja perusteita niille suuresti parantuneille tuloksille, jotka saavutetaan käytettäessä dispersioita, jotka sisältävät MgO:n ja pentaerytritolin synergististä seosta, otaksutaan, että edulliset tulokset voivat johtua MgO:n läsnäollessa pentaerytritolistä, jolla on stabilisoiva vaikutus polymeeriin.

Pentaerytritolia sisältäviä MgO:n dispersioita voidaan valmistaa käyttämällä tällä alalla hyvin tunnettuja menetelmiä. Erään tehokkaan menetelmän mukaan dispergoidaan MgO ja pentaerytritoli dispergoivaan väliaineeseen voimakkaasti sekoittaen. Voimakkaan leikkausvaikutuksen aikaansaava sekoittaminen on toivottavaa. Dispersio voidaan valmistaa huoneen lämpötilassa, mutta kohotetut lämpötilat (80°C - 120°C) ovat suositeltuja. On huomattava, että MgO:n hiukkaskoon pienentäminen (ennen dispersion valmistusta, sen jälkeen tai aikana) parantaa dispersion tehoa.

Kaikki seuraavissa esimerkeissä käytetyt dispersiot valmistettiin kaksivartisessa sigma-siipisekoittimessa. Sekoituslaitteen toimintakapasiteetti on 2,6 litraa ja se on varustettu vaipalla höyryllä kuumentamista varten. Dispersiot valmistettiin lisäämällä kaikki ainekset pentaerytritoli mukaan luettuna mutta lukuunottamatta MgO ja sekoittamalla samalla kuumentaa siksi, kunnes lämpötilaksi oli saatu $100\text{--}105^{\circ}\text{C}$, jonka jälkeen lisättiin MgO ja sekoittamista jatkettiin välillä $100\text{--}105^{\circ}\text{C}$ siksi, kunnes dispergoiva väliaine oli täydellisesti kostuttanut MgO:n ja pentaerytritolin.

Neopreenin saostaminen suoritettiin laboratoriotyyppisessä 2-telaisessa kumin valssaimessa. Kumin valssaimessa on etutela ja takatela, joiden kummankin halkaisija on 15,2 cm ja pituus 33 cm. Etutelaa pyöritetään 24 kierrosta minuutissa ja takatelaa 33,6 kierrosta minuutissa. Valssaimen käyttämiseen käytetään 5,5 kW:n moottoria. Seuraavissa esimerkeissä käytetyn neopreenikumin koostumus on seuraava:

Neopreeni-kumi

"Neoprene" [®] GNA"	100 osaa
steariinihappoa	0,5
MgO-jauhetta tai dispersiota (pentaerytritolin kanssa tai ilman sitä)	4
SRF kaasunokea	29
"Neozone" [®] A" (N-fenyyli- α -naftyyliamiinia, hapetuksenestoainetta)	2
ZnO	5

Kumi levitetään laboratoriovalssaimen etutelalle ja valssainta käytetään siksi kunnes nauha on pehmeätä ja huokosetonta. Steariinihappo, MgO (jauhetta tai dispersiota), kaasunoki, "Neozone"® A" ja ZnO lisätään peräkkäin. Jokainen aine lisätään tasaisesti telojen yli ja yhdenmukaisella nopeudella ja muokataan seokseen ennen seuraavan aineksen lisäämistä. Sekoittamisen jälkeen massa poistetaan valssaimesta, punnitaan ja pannaan takaisin valssaimen. Telat asetetaan 0,76 mm:n etäisyydelle toisistaan. Massa saatetaan kulkemaan valssaimen läpi 6 kertaa. Valsauksen aikana johdetaan telojen läpi vettä, jonka lämpötila on 20°C. Sen jälkeen massa kaavitaan irti valssaimesta.

Mooney'n kärkevymisominaisuus määritettiin Monsanto Mooney-reometrillä 127°C:ssa käyttäen pientä roottoria ASTM-koemenetelmän n:o D1646-63 mukaisesti.

Seuraavissa esimerkeissä käytetty "Neopreeni-laatua" oleva MgO on "Maglite"® D n:o 3231", lievästi kalsinoitua, suuren pinta-aktiivisuuden omaavaa magnesiumoksidia, jota valmistaa toiminimi Merck & Co, Inc. Sillä on seuraavat tyypilliset ominaisuudet:

Kemiallinen analyysi	Tyypillinen arvo	
magnesiumoksidia MgO	93,10 %	
hehkutushäviö	4,86	
hiilidioksidia CO ₂	0,46	
sitoutunutta vettä H ₂ O	4,40	
kalsiumoksidia CaO	0,79	
piidioksidia SiO ₂	0,27	
kloridia Cl	0,17	
sulfaattia SO ₃	0,68	
rautaoksidia Fe ₂ O ₃	0,03	
alumiinioksidia Al ₂ O ₃	0,10	
mangaania Mn	0,0017	
kuparia Cu	0,0002	
happoon liukenematonta ainetta	0,05	
Fysikaalinen analyysi	Tyypillinen arvo	
Ulkonäkö	puhdasta, valkoista, hajutonta jauhetta	
taitekerroin	1,64	
ominaispaino	3,32	
paino kg/l	0,34	
irtopaino (löyhänä), kg/m ³	337	
seula-analyysi		
100 mesh'in seulan läpi	100	%
200 mesh'in seulan läpi	100	%
325 mesh'in seulan läpi	99,5	%

Primaarihiukkaskoko määritettynä elektronimikroskoopilla

Keskimäärin 0,086 mikronia

jakautuma

0-0,05 μm 20,9 %

0,05-0,10 μm 48,8

0,10-0,15 μm 20,2

0,15-0,20 μm 7,1

0,20-0,25 μm 3,0

pinta-ala 185 m^2/g

jodiluku 135

Dispersiot sekoitettiin edellä esitettyyn neopreenikumivalmisteeseen käyttäen laboratorivalssainta. Niitä käytettiin 4 osaa 100 osaa kohti kumia. Vertailun vuoksi sekoitettiin "Maglite[®] D"-jauhetta käyttäen siitäkin 4 osaa 100 osaa kohti kumia.

Dispersioiden ja jauheiden lisäysten vaikutusta neopreeniseokseen arvoiteltiin Mooney'n esivulkanoitumis- t_{10} -aikojen perusteella. t_{10} on se aika, joka tarvitaan Mooney-viskositeetin suurentamiseksi 10 yksikköä minimiarvon yläpuolelle, t_{10} -aikojen tulee alkuperäiselle Mooney-esivulkanoitumisominaisuudelle olla suhteellisen pitkä (samantapainen kuin on tulos "Maglite[®] D"-jauheen käyttämisestä määrän ollessa 4 osaa/100 osaa). Sen jälkeen ei-vulkanoituja seoksia vanhennettiin 6 päivää 50°C:ssa, jonka jälkeen määritettiin Mooney-viskositeetti t_{10} -aika. Toivottavassa tapauksessa tulee t_{10} -ajan muuttua vähän varastointivanhentamisen aikana. Jos alkuperäisten ja varastossa vanhennettujen seosten t_{10} -ajat ovat lyhyet, ei kumin käsittelijällä ole kylliksi aikaa käsitellä ja vulkanoida seoksiaan. Tästä on tuloksena jätettä. Suhteellisen pitkät t_{10} -ajat pienentävät jätteen aiheuttamia häviöitä ja antavat vähemmän kriittilliset olosuhteet ei-vulkanoitujen neopreeniseosten käsittelylle ja varastoinnille.

Esimerkki I

Tässä esimerkissä verrataan pentaerytritolia (reagenssilaatua) sisältävän MgO:n dispersion tehoa samanlaisen dispersion tehoon, joka ei sisällä tätä synergististä lisäainetta, käyttäen dispergoivana väliaineena mineraaliöljyä. Neopreeniin lisättiin dispersioita 4 osaa 100 osaa kohti kumia.

Dispersion koostumus (paino-%)			Mooney'n esivulkanoitumissuoja-t ₁₀ -aika (minuuteissa) alkuperäiselle ja varastossa vanhennetulle massalle	
"Maglite"® D"	Pentaerytri- toli	Mineraali- öljy	Alkuperäinen	6 päivää 50°C:ssa varastoinnin jälkeen
50	--	50	34	18
40	10	50	44	28

Tulokset osoittavat selvästi pentaerytritolin aikaansaaman edullisen synergistisen vaikutuksen.

Esimerkki II

Tässä esimerkissä dispersiot valmistetaan dispergoivaan väliaineeseen, joka koostuu naftaleenisesta vuoriöljystä, pinta-aktiivisesta aineesta (nonyyli-fenoksipoly(etyleenioksi)etanoli) ja metallisaippuusta (kalsiumstearaatti). Vaikutusta, joka saavutetaan käyttämällä tai käyttämättä pentaerytritolia (teknillistä laatua), verrataan "Maglite"® D"-jauheeseen. Dispersioita ja jauhetta käytetään kutakin 4 osaa 100 osaa kohti neopreeniä:

Dispersion koostumus (paino-%)					Mooney'n esivulkanoitumissuoja- t ₁₀ -aika (minuuteissa) alku- peräiselle ja varastossa van- hennetulle massalle	
"Maglite"® D"	Pentaerytri- toli	Öljy	Pinta- aktiivinen aine	Metalli- suoja	Alkuperäinen	6 päivää 50°C:ssa varastoinnin jäl- keen
50	--	45	3,5	1,5	40	25
47,5	2,5	45	3,5	1,5	43	30
45	5	45	3,5	1,5	43	30
40	10	45	3,5	1,5	44	32
verrattu "Maglite"® D"- jauheeseen					36	25

Tämä esimerkki osoittaa, että keksinnön mukaiset dispersiot antavat paremman tehon kuin aikaisemmin käytetty jauhe ja dispersio.

Esimerkki III

Vastaavalla tavalla voidaan valmistaa dispersio ja arvostella sitä käyttäen seuraavaa ainekoostumusta:

"Maglite"® D"	50 paino-%
pentaerytritolia	2,5 "
pinta-aktiivista ainetta	47,5 "

Pentaerytritolia sisältävän MgO-dispersio valmistus puikon muotoon

Sen jälkeen, kun dispersio on valmistettu käyttämällä suuren leikkausvoiman aiheuttavaa sekoittamista, suulakepuristetaan kuuma dispersio kuuman suulakeen läpi. Suulakepuristettu puikko leikataan sen jälkeen toivotun pituisiksi palasiksi ja jäädytetään huoneen lämpötilaan.

Pentaerytritolia sisältävän MgO-dispersio valmistaminen pallon muotoon

Palloja valmistetaan lisäämällä kuuma dispergoiva väliaine jauheeseen samalla, kun sitä hitaasti sekoitetaan noin 100°C:ssa. Dispergoivaa väliainetta lisätään juuri niin paljon, että osaset sulautuvat toisiinsa.

Patenttivaatimus:

Vulkanoituva kloropreenipolymeeriseos, joka sisältää MgO:ta dispergoituna dispergointiaineeseen, jota on läsnä 5-70 paino-osaa 100 paino-osaa kohti MgO:ta, ja joka sisältää (1) kumin plastisoimisainetta, johon mahdollisesti on lisätty metallisaippuaa, (2) pinta-aktiivista ainetta tai (3) (1):n ja (2):n seosta, t u n n e t t u siitä, että se sisältää pentaerytritolia 2-100 paino-osaa 100 paino-osaa kohti MgO:ta, jolloin MgO:n, dispergointiaineen ja pentaerytritolin yhteismäärä on 2-16 paino-osaa 100 paino-osaa kohti polymeeriseosta.

Patentkrav:

Vulkaniserbar kloroprenpolymerblandning, som innehåller MgO dispergerad i ett dispergeringsmedel, vilket är närvarande i en mängd av 5-70 viktdelar per 100 viktdelar MgO och vilket innehåller (1) gummiplastiseringsmedel, till vilket eventuellt tillsatts metalltvål, (2) ett ytaktivt ämne eller (3) en blandning av (1) och (2), k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller pentaerytritol i en mängd av 2-100 viktdelar per 100 viktdelar MgO, varvid den sammanräknade mängden av MgO, dispergeringsmedel och pentaerytritol är 2-16 viktdelar per 100 viktdelar polymerblandning.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar:
713/71 (C 08 L 11/00).