



Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5644/86

(51) Int.Cl.5

C 08 L 77/00

(22) Indleveringsdag: 25 nov 1986

C 08 L 9/02

(41) Alm. tilgængelig: 27 maj 1987

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 31 okt 1994

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 26 nov 1985 FR 8517474

(73) Patenthaver: \*ATOCHEM; La Défense 10 - 4 &amp; 8, Cours Michelet; 92800 Puteaux, FR

(72) Opfinder: Jean-Pierre \*Jacquemin; FR, Gerard \*Deleens; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang &amp; Boutard A/S

(54) **Thermoplastiske elastomerblandinger på basis af polyetheramider og nitrilgummi og fremgangsmåde til fremstilling deraf**

(56) Fremdragne publikationer

EP offentl. skr. nr. 27955

FR offentl. skr. nr. 2359179

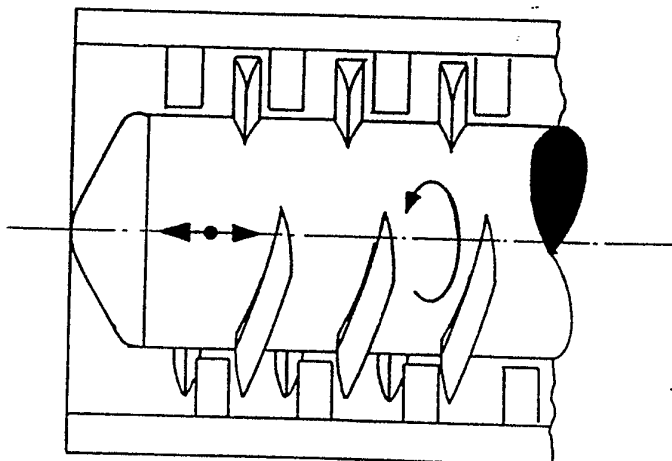
5644-86

(57) Sammen drag:

Termoplastiske elastomerformstoffer bestående af 0,1-99,9 vægt-% polyetheramid, især polyetheresteramid, og 0,1-99,9 vægt-% nitrilgummi fremstilles ved omhyggelig gennemæltning af komponenterne i smeltet tilstand, især ved 160-200 °C, idet der anvendes en passende høj forskydningsgrad, eksempelvis 200 sek<sup>-1</sup>.

Formstofferne kan f.eks. sprøjtestøbes eller ekstruderes, og de udviser gode egenskaber med hensyn til slidstyrke, rivestyrke og modstandsdygtighed over for olier og fedtstoffer.

5644-86



- Den foreliggende opfindelse angår termoplastiske elastomere blandinger og en fremgangsmåde til fremstilling deraf. De termoplastiske elastomere blandinger ifølge opfindelsen er baseret på den iagttagelse, at polyetheramider og nitrilgummier i smeltet tilstand er blandbare i vilkårlige forhold og ved afkøling fører til blandinger, som er fuldstændig homogene, uden at der forekommer den mindste afblanding af den ene eller den anden bestanddel.
- Disse blandinger har på den anden side vist sig i besiddelse af fysiske og kemiske egenskaber som er betydelig bedre end man ville kunne forvente ud fra kendskabet til egenskaberne af bestanddelene hver for sig.
- Fra FR 2 359 179 kendes støbte genstande, der er fremstillet ud fra blandinger af 99,9 til 40 vægt-% af et alifatisk polyamid og 0,1 til 60 vægt-% copolymer dannet ud fra 99 til 60 vægt-% af en  $C_4-C_6$  alkadien og 40 til 1 vægt-% acrylonitril. De herfra kendte blandinger og genstande angives at have en høj slagstyrke og god fleksibilitet.
- EP 0 027 955 angår termoplastiske blandinger af 95-65 vægt-% af i det mindste et delvis aromatisk polyamid og 5-35 vægt-% af et copolymerisat af 99-60 vægt-% alkadien med 4-6 carbonatomer og 40-1 vægt-% acrylonitril (samt evt. hjælpestoffer). Også dette materiale, der i øvrigt er nært beslægtet med det fra FR 2 359 179 kendte, beskrives som fleksibelt og med høj slagstyrke.
- De nye blandinger ifølge opfindelsen er som nævnt homogene, idet de ikke ved opvarmning skiller i bestanddelene. Desuden har de, som ligeledes nævnt, en stærkt forbedret fleksibilitet og slagstyrke. Dette har ikke kunnet forudses ud fra den kendte teknik ifølge de to ovennævnte patentskrifter.

De termoplastiske elastomere blandinger ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at de i hovedsagen består af 0,1-99,9 vægt-% polyetheramid, der indeholder polyoxalkylensekvenser, og 99,9-0,1 vægt-% nitrilgummi.

Da blandingerne er plastiske, kan de let omdannes til støbte genstande ved sprøjtestøbning eller ved kompression, til rør, folier, beklædninger på kabler etc. ved ekstrudering.

Man kan ligeledes reducere dem til pulvere ved kryogen formåling, pulver som kan bruges til at overtrække metaller ved elektrostatisk påføring eller ved neddykning i forbindelse med fluidisering.

Blandingerne ifølge opfindelsen kan ud over de to hovedbestanddele, polyetheramid og nitrilgummi, også indeholde farvestoffer, organiske eller uorganiske fyldstoffer, additiver til stabilisering overfor varme og overfor lys, blødgøringsmidler, etc.

Sekvenspolyetheramiderne er dannet i blokke udvisende en vis kædelængde og er resultatet af copolykondensation af polyamid-sekvenser med endestillede reaktionsdygtige grupper med polyether-sekvenser med endestillede reaktionsdygtige grupper, såsom:

1. Polyamid-sekvenser med endestillede diamingrupper sammen med polyoxyalkylen-sekvenser med endestillede dicarboxylgrupper.

2. Polyamid-sekvenser med endestillede dicarboxylgrupper sammen med polyoxyalkylen-sekvenser med endestillede diamingrupper opnået ved cyanoethylering og hydrogenering af polyetherdioler.

3. Polyamid-sekvenser med endestillede dicarboxylgrupper sammen med  $\alpha$ ,  $\Omega$ -dihydroxylerede alifatiske polyoxyalkylen-sekvenser kaldet polyetherdioler, idet de således opnåede polyetheramider i dette særlige tilfælde er polyetheresteramider.

Sammensætningen og fremstillingen af sådanne polyetheresteramider er omtalt i fransk patentansøgning nr. 74.18913 og nr. 77.26678.

Ved udtrykket "nitrilgummi" forstås i hovedsagen elastomere copolymere, som er resultatet af copolymerisation af 1,3-butadien eller isopren med en vinylisk nitril-monomer, såsom acrylonitril eller methacrylonitril eller blandinger deraf.

Som nævnt angår opfindelsen også en fremgangsmåde til fremstilling af disse termoplastiske elastomere blandinger, og fremgangsmåden er ejendommelig ved, at i hovedsagen 0,1-99,9 vægt-% af et polyetheramid, indeholdende polyoxyalkylenenheder, og 99,9-0,1 vægt-% af nitrilgummiet gennemæltes i smeltet tilstand.

Man kan føde blandeapparatet med en for inden ved almindelig temperatur fremstillet blanding af polyetheramid og nitrilgummi, eller man kan også føde dette blandeapparat kontinuert med hver enkelt af de to bestanddele.

En god sammenæltning er absolut nødvendig, men en alt for energisk sammenblanding er omvendt skadelig, når man anvender et nitrilgummi med kraftig tendens til tværbinding, eftersom en energisk sammenæltning ved høj temperatur fremskynder denne tværbinding, hvilket fører til masser med for høj viskositet, som til overflod er heterogene.

Man opnår gode resultater ved at arbejde med et blandeapparat, som ved de valgte temperaturer giver en forskydningsgrad i nærheden af 2000 sek.<sup>-1</sup>.

5

De efterfølgende eksempler illustrerer opfindelsen nærmere, og i disse er blandingerne blevet fremstillet i et ælteapparat betegnet "Ko-malaxeux" type PR 46 fra firmaet Société Suisse BUSS AG.

10

Dette apparat er kendetegnet ved, at det er i besiddelse af en enkelt skrue, hvis skruegang ikke er kontinuert, idet hver omdrejning af denne skruegang er afbrudt af tre indsnit, idet de resterende dele af skruegangen udgør æltningsvingerne (se vedlagte tegning). Derudover udfører skruen parallelt med en fuldstændig rotation en aksial frem- og tilbagegående bevægelse.

15

20

Denne co-malaxeux, som sikrer den ovenfor definerede forskydningsgrad, fødes kontinuert ved hjælp af to doseringsapparater med spiralskrue, idet man tilfører på den ene side polyetheramid-granulater og på den anden side nitrilgummi-pulver.

25

Da blanderen i afgangsenden er forsynet med et mundstykke med mange huller, afgår der derfra kontinuert flydende strenge, som bringes til at størkne under afkøling ved neddykning i et vandbad, før de føres videre til en granuleringsmaskine.

30

Det således opnåede granulat bliver efter passende tørring støbt til prøvestykker, som anvendes til gennemførelse af de forskellige afprøvninger til bestemmelse af egenskaberne af de opnåede blandinger.

35

Således er målt:

- hårdheden SHORE D i overensstemmelse med normen ASTM D 1484
- densiteten i overensstemmelse med normen ASTM D 1484
- 5 - brudstyrken udtrykt i MPa og brudforlængelsen udtrykt i procent ved trækmetoden i overensstemmelse med normen ASTM D 636
- nedbøjning i mm, bøjningsstyrken i MPa og bøjningsmodulet i MPa under bøjningsforsøg efter normen ASTM D 790
- 10 - modstandsdygtigheden over for nedslidning målt ved tabet udtrykt i  $\text{mm}^3$  på plader af størrelsen 100 x 100 x 2 mm i overensstemmelse med den tyske norm DIN 53516 (gennemløb på 40 meter, portion på 1 kg, roterende holder for prøverne)
- 15 - overrivningsstyrken udtrykt i  $\text{KNm}^{-1}$  i overensstemmelse med normen ISO 34
- modstandsdygtigheden over for olier og fedtstoffer i overensstemmelse med normen ASTM D 543, idet man måler vægtvariationen udtrykt i procent af prøvestykker neddyppet i 3 og 7 dage i afprøvningsolien ASTM nr. 3 og i afprøvningsfedtet 4746 alt sammen ved 100 °C.
- 20

Molekylvægten af det anvendte polyetheramid er bestemt ved måling af det logaritmiske viskositetstal for opløsninger deraf i methacresol (0,5 g pr. 100 g) ved temperaturen 25 °C og udtrykt som  $\text{dl} \times \text{g}^{-1}$ .

25

Som udgangsmaterialer er benyttet følgende bestanddele:

30 POLYETHERAMID

Man har anvendt to polyetheresteramider (PEEA):

PEEA 1., som er opnået ved polykondensation i overensstemmelse med den i fransk patentansøgning nr. 74.18913 beskrevne fremgangsmåde af 37 vægtdele af en præpolymer af dicarboxyl-polyamid-12 (opnået ud fra lauryl-lactam og

35

adipinsyre) med molekylvægten 2000 med 33 vægtdele polyoxytetramethylenglycol med molekylvægten 1000, idet dette sekvens-polyetheresteramid har et logaritmisk viskositetstal på  $1,67 \text{ dl} \times \text{g}^{-1}$ .

PEEA 2., som er opnået ved polykondensation som ovenfor beskrevet af 30 vægtdele præpolymer af dicarboxyl-polyamid-12 ud fra lauryllactam og adipinsyre) med molekylvægt 850 og 70 vægtdele polyoxytetramethylenglycol med molekylvægt 2000, idet dette sekvens-polyetheresteramid har et logaritmisk viskositetstal på  $1,84 \text{ dl} \times \text{g}^{-1}$ .

#### NITRILGUMMI

15

Man anvendte to forskellige typer af nitrilgummi; nemlig produkterne "CHEMIGUM" N 8 B -1 A 2 (forkortet "CH N 8") og N 612 B ("CH N 612") fra firmaet GOOD YEAR.

20 De er begge copolymerer af butadien og af 33% acrylonitril, og de foreligger i form af et pulver, hvori 98% af kornene er mindre end 1 mm.

25 Ud over disse to grundlæggende bestanddele anvendtes ligeledes en varmestabilisator: "NAUGARD" 445, 4,4'-bis-(2,2-dimethylbenzyl-diphenylamin) fra firmaet UNIROYAL.

#### EKSEMPEL 1

30 Co-malaxeuren fødes kontinuert på den ene side med polyetheramidet PEEA 1 og på den anden side med en forud fremstillet blanding af 30 vægtdele nitrilgummi "CH N 8" og 2,5 dele "NAUGARD", under anvendelse af følgende mængder:

35

- 70 vægtdele PEEA 1
- 30 vægtdele "CH N 8"
- 2,5 vægtdele "NAUGARD"

5

Temperaturerne i det indre af co-malaxeuren er, idet man begynder med indgangen og fortsætter til udgangen:

160 °C    165 °C    195 °C    195 °C    200 °C    175 °C

10

EKSEMPEL 2, 3 og 4

Man fremstiller på analog måde og med de samme ekstruderings-  
temperaturer yderligere tre termoplastiske elastomere sammensætninger, som angivet i efterfølgende tabeller  
1, 2, 3 og 4.

15

Egenskaberne af disse sammensætninger, målt på prøvestykker fremstillet ved sprøjtestøbning af granulater opnået som beskrevet i eksemplerne, er anført i de nævnte tabeller 1, 2, 3 og 4.

20

Til sammenligning er ligeledes anført værdierne for rene polyetheresteramider.

25

Det fremgår heraf, at man ved at variere arten og mængdeforholdene af de to bestanddele opnår sammensætninger med forskellige fordelagtige egenskaber.

30

35



TABEL 1

| SAMMENSETNING, VÆGTDELE |        |             |             |               |                       |           | FYSISKE EGENSKABER  |                          |     |  |
|-------------------------|--------|-------------|-------------|---------------|-----------------------|-----------|---------------------|--------------------------|-----|--|
| Polyetheramid           |        | NITRILGUMMI |             | "NAUGARD" 445 | HÅRD-<br>HED<br>SHORE | DENSITET  | TRÆK                |                          |     |  |
| ART                     | DELE   | ART         | DELE        | DELE          |                       |           | BRUDSTYRKE<br>I MPa | BRUDFORLÆN-<br>GELSE I % |     |  |
| KONTROL                 | PEEA 1 | 100         |             | 0             | 0                     | 55<br>(d) | 1,01                | 33                       | 510 |  |
| EKSEMPEL 1              | PEEA 1 | 70          | "CH N 8"    | 30            | 2,5                   | 41<br>(d) | 1,028               | 26                       | 200 |  |
| EKSEMPEL 2              | PEEA 1 | 60          | "CH N 8"    | 40            | 2,5                   | 38<br>(d) | 1,012               | 26,3                     | 250 |  |
| KONTROL                 | PEEA 2 | 100         |             | 0             | 0                     | 83<br>(a) | 1,01                | 29                       | 650 |  |
| EKSEMPEL 3              | PEEA 2 | 70          | "CH N 6 12" | 30            | 2,5                   | 77<br>(a) | 1,033               | 10,8                     | 323 |  |
| EKSEMPEL 4              | PEEA 2 | 60          | "CH N 6 12" | 40            | 2,5                   | 74<br>(a) | 1,034               | 8,2                      | 280 |  |

(d) = HÅRDHED SHORE D

(a) = HÅRDHED SHORE A

TABEL 2

| Sammensætning, vægtdele |     |             |    | Fysiske egenskaber |                       |                                |                |                           |
|-------------------------|-----|-------------|----|--------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------|---------------------------|
| Polyetheramid           |     | Nitrilgummi |    | "Naugard 445       | Ned-<br>bøjning<br>mm | Bøjning<br>Brudstyrke<br>i MPa | Modul<br>i MPa | Slid<br>i mm <sup>3</sup> |
|                         |     |             |    |                    |                       |                                |                |                           |
| PEEA 1                  | 100 |             | 0  | 0                  | 24                    | 10                             | 200            |                           |
| PEEA 1                  | 70  | "CH N 8"    | 30 | 2,5                | 26                    | 4,5                            | 80             | 76                        |
| PEEA 1                  | 60  | "CH N 8"    | 40 | 2,5                | 24,5                  | 3,8                            | 66             | 110                       |
| PEEA 2                  | 100 |             | 0  | 0                  | 31                    | 2                              | 29,5           |                           |
| PEEA 2                  | 70  | "CH N 6 12" | 30 | 2,5                | 27,7                  | 1,2                            | 14             | 203                       |
| PEEA 2                  | 60  | "CH N 6 12" | 40 | 2,5                | 29,1                  | 1,0                            | 11,7           | 253                       |

TABEL 3

|            | Sammensætning, vægtdele |      |             |      |               | Rivestyrke i $\text{KNm}^{-1}$ |                |
|------------|-------------------------|------|-------------|------|---------------|--------------------------------|----------------|
|            | Polyetheramid           |      | Nitrilgummi |      | "Naugard" 445 | Uden<br>indsnit                | Med<br>indsnit |
|            | Art                     | Dele | Art         | Dele | Dele          |                                |                |
| Kontrol    | PEEA 1                  | 100  |             | 0    | 0             |                                |                |
| Eksempel 1 | PEEA 1                  | 70   | "CH N 8"    | 30   | 2,5           | 85                             | 85             |
| Eksempel 2 | PEEA 1                  | 60   | "CH N 8"    | 40   | 2,5           | 79                             | 59             |
| Kontrol    | PEEA 2                  | 100  |             | 0    | 0             | 75                             | 49             |
| Eksempel 3 | PEEA 2                  | 70   | "CH N 6 12" | 30   | 2,5           | 55                             | 32             |
| Eksempel 4 | PEEA 2                  | 60   | "CH N 6 12" | 40   | 2,5           | 50                             | 35             |

TABEL 4

| Sammensætning, vægtdele |        |             |      | Modstandsdygtighed over for olier og fedtstoffer ved 100 °C |                 |        |        |        |
|-------------------------|--------|-------------|------|-------------------------------------------------------------|-----------------|--------|--------|--------|
| Polyetheramid           |        | Nitrilgummi |      | "Naugard 445                                                | Olie ASTM 3 i % |        |        |        |
| Art                     | Dele   | Art         | Dele | Dele                                                        | 3 dage          | 7 dage | 3 dage | 7 dage |
| Kontrol                 | PEEA 1 | 100         | 0    | 0                                                           | + 16,5          |        | + 5,4  |        |
| Eksempel 1              | PEEA 1 | 70          | 30   | 2,5                                                         | + 13,5          | + 14   | + 4,5  | + 6,0  |
| Eksempel 2              | PEEA 1 | 60          | 40   | 2,5                                                         | + 16            | + 17,5 | + 7,1  | + 6,2  |
| Kontrol                 | PEEA 2 | 100         | 0    | 0                                                           | + 91            | + 79   | + 19,4 |        |
| Eksempel 3              | PEEA 2 | 70          | 30   | 2,5                                                         | + 57            | + 59   | + 13,2 | + 14,6 |
| Eksempel 4              | PEEA 2 | 60          | 40   | 2,5                                                         | + 50            | + 54   | + 12,1 | + 14,4 |

## P a t e n t k r a v :

-----

- 5 1. Termoplastiske elastomerblandinger, k e n d e t e g n e t ved, at de i hovedsagen består af 0,1-99,9% vægt-% polyetheramider, der indeholder polyoxyalkylensekvenser, og 99,9-0,1 vægt-% nitrilgummi.
- 10 2. Blandinger ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indgående polyetheramid er opnået ved copolykondensation af diamin-polyamid-sekvenser med dicarboxyl-polyoxyalkylen-sekvenser.
- 15 3. Blandinger ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indgående polyetheramid er opnået ved copolykondensation af dicarboxyl-polyamid-sekvenser med diamin-polyoxyalkylen-sekvenser.
- 20 4. Blandinger ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indgående polyetheramid er et polyetheresteramid opnået ved polykondensation af  $\alpha,\omega$ -dicarboxyl-polyamid-sekvenser med alifatiske  $\alpha,\omega$ -dihydroxylerede polyoxyalkylen-sekvenser.
- 25 5. Blandinger ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det indgående polyetheresteramid er opnået ved polykondensation af dicarboxyl-polyamidsekvenser med molekylvægt mellem 600 og 5000 og tilhørende en gruppe bestående
- 30 af sekvenser af polyamid-6, polyamid-11 og polyamid-12, i en mængde af 95-15 vægt-%, med 5-85 vægt-% polyoxytetramethylenglycol med molekylvægt mellem 200 og 3000.
- 35 6. Blandinger ifølge ethvert af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at det indgående nitrilgummi er en copolymer af 1,3-butadien og en vinylnitrilmonomer.

7. Blandinger ifølge ethvert af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at det indgående nitrilgummi er en copolymer af isopren og en vinylnitrilmonomer.

5

8. Blandinger ifølge krav 5 eller 6, k e n d e t e g n e t ved, at det indgående polyetheresteramid er opnået ved polykondensation af sekvenser af dicarboxylpolyamid-12 med polyoxytetramethylenglycol, og at det indgående nitrilgummi er en copolymer af butadien og acrylonitril.

10

9. Fremgangsmåde til fremstilling af blandingerne ifølge krav 1-8, k e n d e t e g n e t ved, at i hovedsagen 0,1-99,9 vægt-% af et polyetheramid, indeholdende polyoxyalkylenenheder, og 99,9-0,1 vægt-% af nitrilgummi gennemæltes i smeltet tilstand.

15

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at polyetheramidet og nitrilgummiet gennemæltes ved temperaturer mellem 160-200 °C og en forskydningsgrad på ca. 2000 sek<sup>-1</sup>.

20

25

30

35

