



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **N. 159390**

(51) Int. Cl.⁴ C 08 K 3/34, 9/04,
C 09 C 3/12

(21) Patentsøknad nr.	831738	(86) Internasjonal søknad nr.	-
(22) Inngivelsesdag	16.05.83	(86) Internasjonal inngivelsesdag	-
(24) Lopedag	16.05.83	(85) Videreføringsdag	-
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.		(41) Alment tilgjengelig fra	29.11.83
		(44) Uttegningsdag	12.09.88
(71)(73) Søker/Patenthaver	RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES, "Les Miroirs", 18 Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie, Frankrike.	(72) Oppfinner	CHRISTIAN SEGAUD, Aulnay-sous-Bois, Frankrike.

(74) Fullmektig Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 28.05.82, FR, nr. 8209524.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **STØPEBLANDING BASERT PÅ POLYMER OG UORGANISK
Fyllstoff, fremgangsmåte for fremstilling av
denne, samt middel for fremstilling av blandingen.**

(57) Sammendrag Polymerblandinger for støpning omfattende en termoplast-
polymer, en termoherdbar polymer eller elastomer
polymer, et forsterkende uorganisk fyllstoff og
eventuelt et koblingsmiddel, hvor det uorganiske
fyllstoff hovedsakelig utgjøres av en intim blanding
av enstatitt og silika oppnådd ved kalsinering ved en
temperatur på minst 800°C av leirearter som kloritt,
eillitt, palygorskitt, saponitt, talkum eller
blandinger av disse arter.

De støpte produkter oppnådd fra disse blandinger har
utmerkede mekaniske egenskaper, spesielt med hensyn
til bøyingsmodul og slagmotstand.

Fremgangsmåte og middel for fremstilling av blandingene
beskrives også.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. Re. 28646 (260-37N).
Chemical Abstracts, 86, 156532 m (1977).

Foreliggende oppfinnelse vedrører en støpeblanding omfattende:

- (a) en polymer,
- (b) et forsterkende uorganisk fyllstoff,
- (c) og eventuelt et koblingsmiddel,

og det særegne ved blandingen i henhold til oppfinnelsen er at det uorganiske fyllstoff hovedsakelig utgjøres av en intim blanding av enstatitt og silika oppnådd ved kalsinering ved en temperatur på minst 800°C av leirearter valgt fra gruppen bestående av kloritt, illitt, palygorskitt, saponitt, talkum eller blandinger av disse arter.

Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av blandingen som angitt i krav 8 samt et middel til fremstilling av blandingen som angitt i krav 9.

Det er fra tidligere teknikk kjent at polymerene kan være tilsatt ikke-polymerer fyllstoffer for å forbedre visse av deres egenskaper. Forskjellig uorganiske fyllstoffer kan anvendes for dette formål, spesielt for forbedring av de mekaniske egenskaper av polymeren, f.eks. dens dilatasjonskoeffisient og/eller dens motstand overfor abrasjon og/eller dens elastisitetsmodul og/eller motstanden overfor strekkpåkjenning og/eller dens motstand overfor bøyning og/eller dens elastisitet. Nøkkelen til utvikling av slike blandinger ligger i etablering av en effektiv binding mellom fyllstoffet og polymeren. Uten slik binding kan tilsetning av fyllstoffet nedsette visse mekaniske egenskaper av polymeren.

For å etablere sådan effektiv binding kan man utnytte naturen av fyllstoffet, og man kan i det enkelte tilfelle ytterligere anvende et effektivt koblingsmiddel, dvs. en forbindelse som kan reagere samtidig med polymeren og det uorganiske fyllstoff. Dette kan ha minst en gruppe som kan reagere med polymeren og minst en annen gruppe som kan reagere med de funksjonelle grupper på overflaten av fyllstoffet (vanligvis OH-grupper). Visse organo-silikat-forbindelser kan anvendes som koblingsmiddel og passende forbindelser av denne type er f.eks. beskrevet i det franske patentskrift nr. 1.399.049. De omfatter generelt som grupper som kan forbindes med fyllstoffet alkoksylsilan-grupper >Si-OR hvori R representerer en lavere alkylrest.

Generelt er ikke alle uorganiske fyllstoffer effektive som forsterkende fyllstoff. En nødvendig betingelse for deres effektivitet ligger i nærværet på overflaten av fyllstoffet av en tilstrekkelig tetthet av funksjonelle grupper som kan reagere med polymeren og eventuelt koblingsmidlet. Tallrike uorganiske fyllstoffer er foreslått og blant disse er de mer representative valgt fra følgende arter: kalsiumkarbonat, titanoksyd, mikronisert silika, aluminosilikat som kalsinert kaolin, et magnesiumsilikat som talkum, wollastonitt og kalsiumsulfat.

De erfaringer som er gjort i forbindelse med anvendelse av nylon 6,6 som polymer har ført til den konklusjon at kalsinert kaolin og talkum er fyllstoffer som muliggjør oppnåelse av det beste kompromiss for de mekaniske egenskaper. Foretrukket tilsettes talkum på grunn av lett uttagning av støpestykker med dette fyllstoff.

Ved å fortsette arbeidet på dette område er det funnet at andre effektive fyllstoffer tillater oppnåelse av et kompromiss for de mekaniske egenskaper som kan være bedre enn det ovennevnte, og dette er basis for den foreliggende oppfinnelse.

Som leirearter ved oppfinnelsen anvendes kloritt, illitt, palygorskitt, saponitt, talkum eller blandinger av disse.

De polymerer som forsterkes i samsvar med den foreliggende oppfinnelse er i første rekke syntetiske termoplastmaterialer med høy molekylmasse, med en verdi på minst 2.000 som mykner når de utsettes for en tilstrekkelig temperatur og som vender tilbake til sin opprinnelige tilstand når de avkjøles igjen til vanlig temperatur. Disse termoplastmaterialer omfatter f.eks. polyolefinene, polyvinylklorid og kopolymerer derav, polyamider, mettede polyestere, polykarbonater og termoplastiske polyuretaner.

En foretrukket klasse av termoplastpolymerer som anvendes ved oppfinnelsen utgjøres av polyolefinene, polyamidene og polykarbonatene og som eksempler på polyolefiner nevnes polyetylen med høy og lav densitet, polypropylen, etylen-propylen-kopolymerer. Som polyamider defineres hovedsakelig produkter oppnådd ved polykondensering av disyrer og diaminer eller ved homopolykondensering av aminosyrer eller også ved polymerisering av laktamer. Representative arter av slike polyamider er f.eks. nylon 6,6 (polymer av heksametylendiamin og adipinsyrer), nylon 6,10 (polymer av heksametylendiamin og sebasinsyre), nylon 6 (polymer av ϵ -caprolaktam), nylon 7 (polymer av aminoheptansyrer), nylon 9 (polymer av aminononansyre), nylon 11 (polymer av ω -aminoundekansyre), blandinger av disse polymerer, kopolymerer oppnådd fra de nevnte monomerer. Med polykarbonater forstås hovedsakelig produkter som skrives seg fra innvirkning av karbonsyre på dihydroksylerte aromatiske forbindelser hvori hydroksylgruppene er direkte knyttet til en aromatisk kjerne og et spesielt illustrerende eksempel er polykarbonat av bisfenol A.

De polymerer som forsterkes i samsvar med oppfinnelsen kan for det annet være syntetiske termoherdbare materialer som under innvirkning av varme begynner å mykne (hvis de ikke allerede er i slik myknet form) og herdes gradvis for oppnåelse av en fast tilstand som de deretter bibeholder. Disse termoherdbare materialer omfatter f.eks. fenolharpikser, umettede polyestere, epoksyharpikser, polyimider og fornettede polyuretaner.

En foretrukket klasse av termoherdende polymerer som kan anvendes ved oppfinnelsen utgjøres av fenolharpikser og polyimider. Som fenolharpikser defineres hovedsakelig produkter oppnådd ved polykondensering av aldehyder og fenoler. Representative typer av slike fenolharpikser er f.eks. kondensater av fenol, resorcinol, kresol eller xylen med formaldehyd eller furfural. Med polyimider forståes hovedsakelig produkter oppnådd ved reaksjon mellom et N,N'-bis-imid av umettet dikarboksylsyre og et primært polyamid og produkter av denne type er beskrevet i fransk patentskrift nr. 1.555.564, i US patentskrift nr. 3.562.223 og 3.658.764 og i amerikansk Reissue nr. 29.316. Et spesielt representativt eksempel er produktet oppnådd ved reaksjon mellom N,N'-4,4'-difenylmetan-bis-maleimid og diamino-4,4'-difenylmetan.

De polymerer som forsterkes i samsvar med oppfinnelsen omfatter for det tredje naturlige eller syntetiske elastomere materialer og disse materialer omfatter f.eks. naturgummi, homopolymerer av konjugerte diener som butadien og isopren, kopolymerer avledet fra etylenmonomerer og/eller vinylaromatiske monomerer og konjugerte diener som kopolymerer av styren-butadien, kopolymerer av isobutylene-isopren (butylgummi), kopolymerer av etylenpropylen-heksadien-1,4, kopolymerer av butadien-akrylnitril, halogenerte gummiarter som klorerte naturgummier, bromerte butylgummier og klorerte butylgummier, polykloroprener, elastomere polyuretaner, polysulfidgummier og elastomere silikoner.

En foretrukket klasse av elastomere polymerer anvendbare ved den foreliggende oppfinnelse utgjøres av polykloroprener og elastomere silikoner. Med elastomere silikoner defineres hovedsakelig produkter oppnådd ved varmfor-netning av polysiloksaner som bærer grupper alkyl, alkenyl, sykloalkyl, fenol og/eller hydroksyl. Et spesielt representativt eksempel er en dimetylpolysiloksan-elastomer inneholdende en liten andel av vinylgrupper.

Blant de ovennevnte typer av polymerer er de polymerer som spesielt foretrekkes for forsterkning i samsvar med oppfinnelsen å finne blant polyamidene og nylon 6,6 og 6 og deres blandinger er spesielt foretrukket.

De uorganiske forsterkende fyllstoffer som anvendes ved oppfinnelsen utgjøres av angjeldende leirearter som er underkastet en kalsineringsbehandling. Denne behandling består i oppvarme det valgte uorganiske material ved en temperatur på minst 800°C i den omgivende luft, under nitrogenatmosfære eller under fuktig luftatmosfære. Man kan arbeide i en statisk ovn, i en roterende ovn eller i et apparat for hurtigkalsinering. Denne kalsinering medfører delvis en reaksjon med dehydroksylering av det uorganiske mineral som fra 800°C mister sitt strukturvann og delvis ved en omdannelsesreaksjon av utgangskrystallstrukturen som fører til en intim blanding av enstatitt og silika i form av amorf silika og/eller krystallisert silika i form av cristobalitt. I det foregående er anført at det uorganiske fyllstoff "hovedsakelig består" av en intim blanding av enstatitt og silika. Med uttrykket "hovedsakelig" menes at blandingen fra kalsineringen ytterligere kan inneholde små mengder uorganiske forurensninger knyttet til selve forekomsten og som ikke utgjør noe hinder. Oppvarmingsvarigheten er ikke kritisk og kan variere innen vide grenser som f.eks. noen fraksjoner av sekund (tilfellet med en hurtigkalsinering) og noen titalls timer (tilfellet med en kalsinering i en statisk eller

roterende ovn). Denne varighet skal selvfølgelig i alle tilfeller være tilstrekkelig for å realisere den krystallografiske omdannelse som nevnt i det foregående.

De uorganiske forsterkende fyllstoff som anvendes foretrukket ved oppfinnelsen består i talkum, kalsinert ved oppvarming i en statisk eller roterende ovn ved en temperatur mellom 900 og 1.100°C en tid fra 2 timer til 5 timer. Det bemerkes at anvendelsen av et slikt talkum for forsterkning av polyamider tilsvarer en helt spesielt foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen.

Granulometrien av det forsterkende fyllstoff er variabel og frembyr ikke noen spesiell kritisk karakter. Vanligvis anvendes et fyllstoff med partikler med dimensjoner mellom 0,1 mikrometer og 100 mikrometer og foretrukket mellom 0,5 og 50 mikrometer. Med hensyn til det spesifikke overflateareal av partiklene er heller ikke dette en spesielt kritisk variabel og er vanligvis mellom 1 og 25 m²/g og foretrukket mellom 2 og 15 m²/g.

Den mengde uorganisk forsterkende fyllstoff som anvendes for fremstilling av blandinger i samsvar med oppfinnelsen kan variere innen vide grenser og den maksimale mengdeandel er i første rekke begrenset ved evnen til polymeren til å knytte seg til det forsterkende fyllstoff til en masse med kohesjon. Vanligvis er denne maksimale mengdeandel omtrent 90 vekt% av den hele blanding av polymer + forsterkende uorganisk fyllstoff. Den minste mengdeandel tilsvarer den mengde fyllstoff som er nødvendig for å begynne å iaktta en forbedring av de mekaniske egenskaper av polymeren. Vanligvis representerer denne minste mengdeandel omtrent 2 vekt% av den totale blanding av polymer + forsterkende uorganisk fyllstoff. Mengdeandelene av forsterkende fyllstoff som anvendes er da praktisk mellom 2 og 90 vekt% og foretrukket mellom 10 og 60 vekt%.

Blandingene i samsvar med oppfinnelsen kan ytterligere og i en spesielt fordelaktig utstrekning omfatte et koblingsmiddel. Dette koblingsmiddel velges vanligvis blant polyfunksjonelle organosilisium-forbindelser som nevnt i det foregående og disse forbindelser omfatter minst en alkoksysilan-gruppe som kan knytte seg til det uorganiske fyllstoff og minst en annen gruppe som kan knytte seg til polymeren. Arten av denne annen funksjonelle gruppe avhenger selvfølgelig av den anvendte polymer. Således kan koblingsmidler inneholdende vinylgrupper anvendes f.eks. med polyolefiner og termoherdbare polyestere. Eksempler på organosilisium-forbindelser som passer er vinyltrimetoksysilan, vinyltrietoksysilan, vinyltri(metoksy-2-etoksy)silan. Koblingsmidler inneholdende akrylgrupper eller metakrylgrupper er forbindelser som kan anvendes med polyolefiner og termoherdbare polyestere og et eksempel på en passende organosilikatisk forbindelse er γ -metakryloksypropyltrimetoksysilan. De aminerte koblingsmidler er forbindelser som kan f.eks. anvendes med polyvinylklorid, polyamider, termoplastiske polyestere, polykarbonater, termoplastiske polyuretaner, fenolharpikser, epoksyharpikser og polyimidharpikser og eksempler på organosilikatiske forbindelser som passer er γ -aminopropyltrimetoksysilan, γ -aminopropyltrietoksysilan, N-(β -aminoetyl) γ -aminopropyltrimetoksysilan. Epoksylerte koblingsmidler er forbindelser som kan anvendes for termoplastiske polyestere, fenolharpikser og epoksyharpikser og eksempler på organosilisium-forbindelser som passer er β -(epoksy-3,4-cykloheksyl)etyltrimetoksysilan, γ -glycidoksypropyltrimetoksysilan. Koblingsmidler som inneholder merkpto-grupper er forbindelser anvendelig f.eks. med polykloroprener og et eksempel på en passende organosilisium-forbindelser er γ -merkaptopropyltrimetoksysilan.

Som koblingsmidler kan også anvendes azidosilaner eller silansulfonylazider og forbindelser av denne type er

beskrevet av G.A. Mc. Farren et al i artikkelen:
Polymer Engineering and Science, 1977, bind 17, nr. 1,
sider 46 - 49.

Nødvendig mengde koblingsmiddel for å sikre en god binding mellom det uorganiske forsterkende fyllstoff og basispolymeren er forholdsvis liten. En mengde på bare 0,1 vekt% koblingsmiddel i forhold til fyllstoffet kan anvendes for å frembringe en blanding med overlegne mekaniske egenskaper i forhold til blandinger inneholdende et ubehandlet fyllstoff. Generelt har mengder koblingsmiddel 0,1 og 4% vist seg meget tilfredsstillende. Det bemerkes at større mengder kan anvendes uten ulempe for ferdigproduktene egenskaper.

Polymerblandingen forsterket i samsvar med oppfinnelsen kan fremstilles på forskjellige og for seg kjente måter.

Fra termoplastiske og termoherdbare polymerer skjer blandingen av de forskjellige bestanddeler foretrukket i løpet av to perioder, nemlig en første periode hvori de forskjellige bestanddeler omrøres sammen ved vanlig temperatur i en klassisk pulverblander (som enkelt kan være tilførselstrakten til en ekstruderingsinnretning) og en annen periode hvori blandingen homogeniseres ved varmknaging i en ekstruder med en eller flere skruer. Etter denne behandling fremstår blandingen i samsvar med oppfinnelsen vanligvis i form av stenger som kuttes opp til granuler. Disse granuler anvendes til slutt for forming av ønskede gjenstander under arbeide med vanlige apparater for sprøytstøpning, formpressing eller ekstrudering.

For de elastomere polymerer foretas blandingen av de forskjellige bestanddeler generelt ved å føre alle de forskjellige bestanddeler direkte inn i en passende saktegående blander (saktegående blander, blander av intern type, sylindrerblander, etc.) bragt til passende

temperatur. Etter denne behandling fremstår blandingen i samsvar med oppfinnelsen generelt i form av bånd med passende tykkelse og disse bånd anvendes deretter for fremstilling av blandinger i ønsket form under anvendelse av vanlig teknikk for formgivning av elastomere materialer, f.eks. ved kalandrering eller møllebehandling. Etter formgivning av blandingen til ønsket form underkastes disse deretter en vulkaniseringsbehandling.

I det foretrukne tilfelle hvor man anvender et koblingsmiddel innlemmes dette i blandingen for fremstilling av utgangsblandinger på forskjellige måter, ved en første variant avsettes koblingsmidlet på forhånd på fyllstoffet som tjener til å forsterke polymeren, ved en annen variant avsettes koblingsmidlet på forhånd på polymeren før tilsetning av fyllstoffet, og ved en tredje variant blandes koblingsmidlet direkte med polymeren og med fyllstoffet. Alt etter metoden betyr uttrykket "forskjellige bestanddeler" som anvendt i det foregående i forbindelse med fremstillingsmåtene for fremstilling av blandinger i samsvar med oppfinnelsen henhv.: variant 1: forhåndsbehandlet uorganisk fyllstoff + polymer; variant 2: uorganisk fyllstoff + forhåndsbehandlet polymer; variant 3: polymer + uorganisk fyllstoff + koblingsmiddel.

Behandlingen av koblingsmidlet, når dette anvendes, gjennomføres vanligvis ved direkte eller progressiv innlemmelse av dette i ren eller oppløst tilstand i et passende løsningsmiddel i fyllstoffet (variant 1), i polymeren (variant 2) eller i den totale blanding fyllstoff + polymer (variant 3). Spesielt i tilfellet med variant 1 er det mulig å behandle fyllstoffet med teknikken med blanding på fluidisert lag eller ved hjelp av teknikken som anvender en hurtig blandeinnretning.

De polymere blandinger i samsvar med oppfinnelsen kan fremstilles i form av en utgangsblanding i form av granuler eller pasta på basis av en del polymer som skal

forsterkes, fyllstoff og eventuelt koblingsmiddel som deretter blandes før bruken med granulene eller pastaen av resten av polymeren som skal forsterkes.

En ytterligere metode for fremstilling av blandinger i samsvar med oppfinnelsen består i å polymerisere de monomerer som danner polymeren i nærvær av eventuelt behandlet forsterkende fyllstoff idet polymeriseringen foregår i formen til den ønskede gjenstand. Behandlingen med koblingsmidlet, hvis dette anvendes, kan også gjennomføres under polymeriseringen.

De polymere blandinger i samsvar med oppfinnelsen kan også inneholde et eller flere tilsetningsmidler som f.eks. pigmenter, stabiliseringsmidler, kjernedannende midler, akselleratorer for herding og vulkanisering, modifiseringsmidler for strømmingsegenskaper og forbindelser for å forbedre utseendet av overflaten av artiklene eller modifisere oppførselen av blandingen ved formgivningen. De mengder som innlemmes av disse tilsetningsmidler overstiger vanligvis ikke 40 vekt% av polymer-grunnmassen.

I de polyamider som utgjør de polymerer som spesielt foretrekkes ved utøvelsen av oppfinnelsen, kan for å forbedre deres mekaniske egenskaper ytterligere ved lave temperaturer som fra 0°C til -20°C tilsettes polymerer som utgjøres av kopolymerer som skriver seg fra minst et olefin og minst en annen kopolymeriserbar monomer og inneholdende karboksyl-grupper og/eller karboksylat-grupper.

Mer spesielt kan man i denne forbindelse anvende:

- α -olefin-kopolymerer som skriver seg fra et alifatisk α -olefin med 2 til 6 karbonatomer som f.eks. etylen, propylen, buten-1, penten-1, heksen-1 og minst en forbindelse som hører til klassen av α , β -umettede mono- eller dikarboksylsyrer med 3 til 8 karbonatomer som f.eks. akrylsyre, metakrylsyre,

maleinsyre, fumarsyre, itaconsyre, vinylbenzosyre, videre lavere alkylestere og anhydrider avledet fra disse syrer, kopolymerer som f.eks. kan være kopolymerer av etylen og akrylsyre, etylen og metakrylsyre, etylen og akrylsyre og metylakrylat

- olefin-kopolymerer med karboksyl-grupper og/eller karboksylat-grupper og som skriver seg fra etylen og minst et α -olefin med 3 til 6 karbonatomer. Som α -olefin med 3 til 6 karbonatomer anvendes foretrukket propylen, men et annet α -olefin av denne type, nemlig buten-1, penten-1 eller heksen-1 kan velges i stedet for eller i tillegg til propylen.

Innføringen av karboksyl-gruppene og/eller karboksylat-gruppe kan gjennomføres enten ved direkte kopolymerisering av blandingen etylen- α -olefin med 3 til 6 karbonatomer med minst en umettet forbindelse som hører til klassen av α , β -umettete dikarboksylsyrer med 4 til 8 karbonatomer som maleinsyre, fumarsyre, itakonsyre, videre lavere alkylestere og anhydrider avledet fra disse syrer, enten ved poding av den eller de anvendte syrer (syre og/eller derivat) på olefinbasen, indusert ved ionisering, ved hydroperoksydering eller under innvirkning av varme og trykk. De kopolymerer som passer kan f.eks. være kopolymerer av etylen-propylen podet med maleinsyreanhydrid, etylenpropylen podet med fumarsyre.

- kopolymerer inneholdende karboksyl-grupper og/eller karboksylat-grupper og etylenderivat og minst et α -olefin med 3 til 6 karbonatomer og minst et ikke-konjugert dien. Foretrukket anvendes her på nytt som α -olefin med 3 til 6 karbonatomer propylen. Det ikke-konjugerte dien består vanligvis av et alifatisk dien omfattende minst 6 karbonatomer som har en terminal dobbeltbinding og en intern dobbeltbinding og

foretrukket anvendes her heksadien-1,4. Innføringen av karboksylgruppe og/eller karboksylgrupper foretas ved behandling av blandingen etylen- α -olefin-dien som angitt i det foregående i tilfellet for blandingen etylen- α -olefin. De kopolymerer som passer bra er f.eks. kopolymerer av etylenpropylenheksadien-1,4 podet med maleinsyreanhydrid og etylenpropylenheksadien-1,4 podet med fumarsyre.

De funksjonaliserte kopolymerer som fører til to typer definert i det foregående er foreslått anvendt for forsterkning av polyamider og deres definisjon og deres anvendelsesbetingelser fremgår av fransk patentskrift nr. 2.311.814. De mengder funksjonaliserte kopolymerer som eventuelt anvendes representerer vanligvis 2 til 60 vekt% av basispolyamidet i blandingen.

Blandinger i samsvar med oppfinnelsen er karakterisert ved mekaniske egenskaper som man tidligere ikke har kunnet oppnå med polymerer, spesielt polyamider, forsterket med uorganiske materialer. Mer spesifikt er det mulig å utvikle fylte polyamider med bøyingsmodul (målt ved betingelser definert i det følgende) på over 4.300 MPa, en skår-slagfasthet (som målt under betingelser definert i det følgende) på mer enn 5 kJ/m² og en bøyings-temperatur under belastning (målt ved betingelser definert i det følgende) over 85°C. Polyamidblandingene av tidligere kjent type forsterket med ikke-kalsinert talkum har en bøyingsmodul som kan nå og overstige 6.000 MPa, men de har generelt en skår-slagfasthet som er høyst 4 kJ/m². For polyamidblandinger fylt med kalsinert kaolin har disse en skår-slagfasthet som generelt er tilfredsstillende, mens de derimot har en bøyingsmodul som er lavere enn verdien 4.300 MPa ved en bøyings-temperatur under belastning lavere enn 85°C.

De etterfølgende eksempler illustrerer oppfinnelsen og dens praktiske utøvelse.

EKSEMPEL 1

Ved å arbeide i en blander av typen Röhn fra Société Engelsmann bringes i direkte kontakt med hverandre:

- 3.500 g nylon 6,6 markedsført av Société Rhône-Poulenc Spécialités Chimiques under betegnelsen "Technyl A 216";
- 1.500 g talkum markedsført av Société des Talcs de Luzenac som var kalsinert i 4 timer i en statisk ovn ved en temperatur på 1.000°C. Kornstørrelsesfordelingen av dette fyllstoff er følgende:
100% partikler under 20 mikrometer, 90% partikler mindre enn 10 mikrometer, 60% partikler mindre enn 5 mikrometer, 20% partikler mindre enn 2 mikrometer og fyllstoffets spesifikke overflate er omtrent 5 m²/g;
- 15 g γ-aminopropyltriethoxysilan markedsført av Société Union Carbide under betegnelsen "Silane A 1100".

Denne blanding homogeniseres ved vanlig temperatur og innføres deretter i tilførselstrakten til en ekstruder med dobbelt skrue av merket Werner-Pfleiderer, type ZSK 30 for passende dispergering av det uorganiske fyllstoff i polyamidgrunnmassen. Temperaturprofilen av ekstrudatet innstilles under driftsbetingelsene stabilt som følger:

- inngang: 262°C;
- i ekstruderkroppen: 270°C;
- enden: 272°C;
- dysen: 270°C.

Omdreiningshastigheten av skru er fiksert til 200 omdreininger/min. Mengde ekstrudert produkt er omtrent 11,4 kg/time. Ekstruderen er utstyrt med en dyse med tre

huller og man oppnår stenger som deretter kuttes opp til granuler med lengde omtrent 3 mm og 1,5 mm diameter.

For å teste de mekaniske egenskaper av artikler oppnådd fra slike granuler gjennomfører man et visst antall forsøk med natur som følger:

- bøyeforsøk: motstanden og modulen for bøyning måles etter betingelsene i standard ASTM D 790 og temperaturen ved bøyning under belastning (TFSC) måles etter standard ASTM D 648;
- slagforsøk av typen Charpy: slagmotstand Charpy på prøvestykker forsynt med innsnitt måles etter betingelsene i standard ASTM D 256 ved å arbeide med prøvestykker kondisjonert ved EHQ (prøvestykkene anbringes i eksikator over silikagel og tørkes på nytt i 24 timer ved vanlig temperatur under et redusert trykk $0,67 \cdot 10^2$ til $1,33 \cdot 10^2$ Pa før målingene foretas.

For å fremstille de nødvendige prøvestykker for gjennomføringen av disse forsøk gjennomføres en pressing ved å innføre granulene i en injeksjonspresse av merket Buhler Rover, type 100 B. Formen er av "fingertypen" og hver finger tilsvarer et prøvestykke med form og dimensjoner tilsvarende dem som er definert ved standard ASTM nevnt i det foregående. I denne presse smeltes støpeblandingen i form av granuler ved en temperatur på 270 til 280°C mens formen holdes ved en temperatur på 60°C. Injeksjonstrykket er $750 \cdot 10^5$ Pa. Injeksjons-syklusens varighet er 30 sek. Forsøksresultatene ved bøyning og slag er angitt i den etterfølgende tabell 1.

For sammenligningsforsøk (forsøk A) reproduseres de samme operasjoner som beskrevet i det foregående, men under anvendelse av et talkum som ikke er kalsinert.

Igjen for sammenligningsforsøk (forsøk B) reproduseres de

samme operasjoner som beskrevet i det foregående, men under anvendelse denne gang i stedet for de 1.500 g kalsinert talkum av den samme mengde kalsinert kaolin markedsført av Société English China Clays under betegnelsen "Polestar 200 R". Kornstørrelsesfordelingen av dette fyllstoff er følgende: 99,9% av partiklene med mindre enn 50 mikrometer, 95% av partiklene med diameter mindre enn 10 mikrometer, 60% av partiklene mindre enn 2 mikrometer og fyllstoffets spesifikke overflate er omtrent $8,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

TABELL 1

EKSEMPEL/ FORSØK	BØYNING			INNSNITT- CHARPYSLAG kJ/m ²
	Motstand MPa	Modul MPa	TFSC °C	
1	154	5120	116	6,2
A	157	6360	141	4
B	146	4250	73	6,5

De støpte gjenstander inneholdende kalsinert talkum (eksempel 1) har videre en klar beige farve som foretrekkes fremfor gråfarven i partiklene inneholdende ikke-kalsinert talkum (forsøk A). Partiklene inneholdende kalsinert kaolin (forsøk B) frembyr en beige farve vesentlig mørkere.

EKSEMPEL 2

Man gjentar de samme operasjoner som beskrevet foran i eksempel 1, men anvender denne gang i stedet for 1,500 g kalsinert talkum den samme mengde palygorskitt kalsinert i 4 timer ved 850°C. Denne leiretype skriver seg fra Société Rhône-Poulenc Chimie de Base forekomst i Pout i Senegal. Den granulometriske fordeling av dette fyllstoff er følgende: 100% partikler med diameter mindre enn 50 mikrometer, 95% partikler mindre enn 20 mikrometer, 90% partikler mindre enn 10 mikrometer, 80% partikler mindre enn 5 mikrometer, 70% partikler mindre enn 2 mikrometer og fyllstoffets spesifikke overflate er omtrent $9 \text{ m}^2/\text{g}$.

De mekaniske egenskaper av oppnådde støpte gjenstander er følgende:

- bøyningforsøk: - motstand: 133 MPA
- modul: 4115 MPa
- TFSC: 77°C
- innsnitt-Charpyslag: 6 kJ/m^2 .

EKSEMPEL 3

Ved å arbeide i en hurtigblander av typen Henschel som roterer 1.500 omdreininger/min. bringer man følgende bestanddeler i direkte kontakt i løpet av 6 min. ved vanlig temperatur:

- 1.500 g kalsinert talkum identisk med den som er beskrevet tidligere i eksempel 1;
- med 15 g vinyltrietoksysilan markedsført av Union Carbide under betegnelsen "Silane A 151".

De forsterkende uorganiske fyllstoff oppnådd på denne måte hvorpå er avsatt koblingsmidlet innføres deretter i en Röhn-blander inneholdende 3.500 g polypropylen

markedsført av British Petroleum under betegnelsen "Napryl 61400 AG". Etter omrøring av blandingen ved vanlig temperatur homogeniseres den resulterende blanding ved knaing i varm tilstand på Werner-Pfleiderer-ekstruder anvendt i eksempel 1. Temperaturprofilen er følgende:

- inngang: 240°C ;
- i ekstruderkroppen: 230°C ;
- enden: 230°C ;
- dysen: 230°C .

Omdreiningshastigheten for skruen er fiksert ved 200 omdreininger/min. og ekstrudert produktmengde er omtrent 12 kg/time.

De staver som oppnås blir granulert og granulene underkastes en støpeoperasjon ved hjelp av en injeksjonspresse beskrevet i eksempel 1. I denne presse smeltes granulene ved en temperatur på omtrent 240 til 250°C selv om formen holdes ved en temperatur på 45°C . Injeksjonstrykket er $750 \cdot 10^5$ Pa. Varigheten av injeksjonssyklusen er 25 sek. Forsøksresultatene ved bøyning og slag er gjengitt i følgende tabell 2.

Som sammenligningsforsøk (forsøk C) reproduseres de samme operasjoner som beskrevet tidligere, men denne gang anvendes i stedet for 1.500 g kalsinert talkum den samme mengde kalsinert kaolin markedsført av Freeport Kaolin under betegnelsen "Whitetex". Den granulometriske fordeling av dette fyllstoff er følgende: 99,9% partikler mindre enn 10 mikrometer, 90% partikler med mindre enn 5 mikrometer, 60% partikler mindre enn 2 mikrometer og fyllstoffets spesifikke overflate er omtrent $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

TABELL 2

EKSEMPEL/ FORSØK	BØYNING			INNSNITT- CHARPYSLAG kJ/m ²
	Motstand MPa	Modul MPa	TFSC °C	
3	57	3235	72	3,8
C	56	2805	64	3,9

EKSEMPEL 4

Man gjentar de samme operasjoner som beskrevet for eksempel 1, men anvender denne gang 3.500 g av et polykarbonat av bisfenøl A markedsført av General Electric under betegnelsen "Lexan 101".

Ekstruderingen av blandingen polykarbonat/kalsinert talkum/silan foretas ved følgende temperaturbetingelsen:

- ekstruderinngang: 280°C
- ekstruderkroppen: 285°C
- enden: 290°C
- dysen: 300°C.

Omdreiningshastigheten av skruen er fiksert til 200 omdr./min. Ekstrudert produktmengde er omtrent 13 kg/time.

Støpingen av de oppnådde granuler foretas ved hjelp av en injeksjonspresse beskrevet tidligere under følgende betingelser:

Temperatur i material: 305 til 320°C, temperatur i formen 85°C, injeksjonstrykk 750. 10⁵ Pa. Injeksjonssyklus er

60 sek. Forsøksresultatene ved bøyning og slag er gjengitt i den følgende tabell 3.

Som sammenligningsforsøk (forsøk D) reproduseres eksempel 4 under erstatning av 1.500 g kalsinert talkum med den samme mengde ikke-kalsinert talkum.

TABELL 3

EKSEMPEL/ FORSØK	BØYNING			INNSNITT- CHARPYSLAG kJ/m ²
	Motstand MPa	Modul MPa	TFSC °C	
4	123	4875	129	4,5
D	110	5455	131	3,2

EKSEMPEL 5

Ved å arbeide i en Röhn-blander bringes følgende bestanddeler i direkte kontakt med hverandre:

- 1.500 g av et fenol-formol-polykondensat i pulverform av typen novolakk med smeltepunkt 79°C og en grenseviskositet 17 Pa.s ved 132°C;
- blandingen fra den foregående behandling gjennomført i samsvar med betingelsene angitt i begynnelsen av eksempel 3, av 1.500 g kalsinert talkum (identisk med det som er beskrevet i eksempel 1) med 15 g γ -aminopropyltriethoxysilan;
- 490 g trespon;
- 230 g heksametylentetramin;
- 20 g jordalkalimetallhydroksyd;
- 3 g sinkstearat;
- og 0,5 g av et sort farvestoff markedsført av BAYER

under betegnelsen "Phénol Schwarz L".

Etter omrøring av blandingen ved vanlig temperatur homogeniseres den resulterende blanding ved knaing i varm tilstand på Werner-Pfleiderer-ekstruder anvendt i eksempel 1. Temperaturprofilen er følgende:

- ekstruderinnngang: 25°C;
- ekstruderkropp: 45°C;
- enden: 105°C;
- dyse: 105°C.

Rotasjonshastigheten av skruen fikseres ved 200 omdr./min. og ekstrudert produktmengde er omtrent 15 kg/time.

Produktet som kommer ut fra ekstruderen males til et pulver som først oppvarmes i 30 min. ved 90°C og deretter kompresjonsstøpes i form av plaketter med dimensjoner 120 x 120 x 4 mm ved hjelp av en presse fra Pinette-Emidécau idet man arbeider ved en temperatur på 165°C og under et trykk på 400. 10⁵ Pa i 3 min. og 30 sek. Prøvestykkene, med form og dimensjoner tilsvarende standard ASTM angitt tidligere i eksempel 1, underkastes deretter oppkutting. Forsøksresultatene ved bøyning og slag er angitt i følgende tabell 4.

Som sammenligningsforsøk (forsøk E) gjentas eksempel 5 idet man erstatter de 1.500 g kalsinert talkum med den samme mengde ikke-kalsinert talkum.

TABELL 4

EKSEMPEL/ FORSØK	BØYNING			INNSNITT- CHARPYSLAG kJ/m ²
	Motstand MPa	Modul MPa	TFSC °C	
5	109	12350	195	1,6
E	62,2	11370	192	1,4

EKSEMPEL 6

I en lukket blander av typen Banbury fra Société Farrel bringes følgende bestanddeler i direkte kontakt med hverandre:

- 1.000 g polykloropren markedsført av Distugil under betegnelsen "Butaclor MC 30";
- 40 g magnesiumoksyd markedsført av Merck under betegnelsen "Maglite D";
- 20 g av et anti-oksygen-tilsetningsstoff markedsført av Vulnax under betegnelsen "Permanax OD".

Etter 3 min. omrøring innføres i blanderen:

- blandingen fra den foregående behandling (gjennomført i samsvar med betingelser gitt i begynnelsen av eksempel 3) av 600 g talkum markedsført av Cyprus Industrial Corporation under betegnelsen "Mistron Vapor" som var kalsinert i 4 timer i en statisk ovn ved en temperatur på 950  C, med 18 g   -merkaptopropyl-trimetoksysilan markedsført av Union Carbide under

betegnelsen "Silane A 189". Det kalsinerte talkum som anvendes har følgende granulometriske fordeling: 100% partikler mindre enn 20 mikrometer, 80% partikler mindre enn 10 mikrometer, 55% partikler mindre enn 5 mikrometer, 15% partikler mindre enn 2 mikrometer. Fyllstoffets spesifikke overflate er omtrent $4 \text{ m}^2/\text{g}$.

- og 100 g av et mykningsmiddel markedsført av Shell under betegnelsen "Somil B".

Blandingen av de nevnte bestanddeler blandes i 12 min. ved en temperatur på omtrent 70°C .

Den oppnådde pasta opptas i en valsemølle av type LV fra Blère og knas i 12 ytterligere minutter ved vanlig temperatur i nærvær av følgende andre bestanddeler:

- 50 g sinkoksyd;
- 10 g etylen-tiourea markedsført av du Pont de Nemours under betegnelsen "NA 22";
- og 50 g tetrametyltiuram-disulfid markedsført av Vulnax under betegnelsen "Vulcafor TMDT".

Blandingen som til slutt oppnås vulkaniseres i presse Pinette-Emidécau i en form idet man arbeider ved 160°C i 12 min. under et trykk på $250 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Prøvestykkene, med form og dimensjoner tilsvarende dem som gjelder for de gjennomførte mekaniske forsøk oppkattes deretter. Forsøkene gjennomføres med følgende: strekkforsøk: motstanden mot brudd og strekkmodul til 200% forlengelse måles ved betingelsene til standard NF T 46 002, videre rivforsøk: motstanden mot oppriving måles ved betingelsene i standard NF T 46 007 (metode C), og måling av remanente deformasjoner etter NF T 46 007 (metode C). Måling av remanente deformasjoner etter kompressjon i 24 timer ved 70°C (forkortet DRC) gjennomføres ved betingelsene i standard NF T 46 011, og abrasjonsmotstanden måles etter Zwick-metoden. Resultatene av gjennomførte mekaniske forsøk er angitt i

etterfølgende tabell 5.

Som sammenligningsforsøk (forsøk F) reproduseres eksempel 6 under erstatning av de 600 g kalsinert talkum med den samme mengde ikke-kalsinert talkum.

TABELL 5

EGENSKAPER	EKSEMPEL/FORSØK	
	6	F
Strekkmotstand (MPa)	15,5	12
Modul ved 200% forlengelse (MPa)	11	9,5
Rivmotstand (daN/cm)	43	51
DRC (%)	6	11
Abrasjon (tap i mm ³)	190	250

EKSEMPEL 7

I en kalender fra Société Troster bringes følgende bestanddeler i direkte kontakt med hverandre:

- 100 g av et polydimetylsiloksan med molekylvekt 600.000 med 16 vinyl-grupper pr. mol;
- og 40 g kalsinert talkum identisk med det som er beskrevet i det foregående eksempel 6.

Etter 15 minutters knaing ved vanlig temperatur innføres i den resulterende blanding 1,2 g 2,4-diklor-benzoyl-peroksyd og knaingen fortsettes i ytterligere 5 min.

Den oppnådde deig vulkaniseres i presse Pinette-Emidécau i en form idet man arbeider ved 115°C i 8 min. under et trykk på $150 \cdot 10^5$ Pa. Prøvestykkene med form og dimensjoner tilsvarende normer som gjelder for gjennomførte mekaniske forsøk oppkuttet deretter. Forsøkene som gjennomføres er følgende: strekkforsøk: motstanden mot brudd og bruddforlengelse måles etter betingelsene i standard NF T 46.002, måling av rivmotstanden gjennomføres i henhold til standard ASTM D 624 A og måling av remanente deformasjoner etter kompresjon i 22 timer ved 177°C (DRC) gjennomføres ved indikasjoner i standard ASTM D 395 B. Resultatene av de gjennomførte mekaniske forsøk er angitt i følgende tabell 6.

For sammenligning (forsøk G) reproduseres eksempel 7 under erstatning av de 50 g kalsinert talkum med den samme mengde ikke-kalsinert talkum.

TABELL 6

EGENSKAPER	EKSEMPEL/FORSØK	
	7	G
Strekkmotstand (MPa)	2,2	1,6
Bruddforlengelse (%)	220	275
Rivmotstand (daN/cm)	240	280
DRC (%)	24	96

PATENTKRAV

1. Støpeblanding omfattende:

- (a) en polymer,
- (b) et forsterkende uorganisk fyllstoff,
- (c) og eventuelt et koblingsmiddel,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det uorganiske fyllstoff hovedsakelig utgjøres av en intim blanding av enstatitt og silika oppnådd ved kalsinering ved en temperatur på minst 800°C av leirearter valgt fra gruppen bestående av kloritt, illitt, palygorskitt, saponitt, talkum eller blandinger av disse arter.

2. Blanding som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter talkum.

3. Blanding som angitt i krav 1 eller 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeren er et polyolefin, et polyamid eller polykarbonat.

4. Blandinger som angitt i krav 1 eller 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeren er en termoherdbar fenolharpiks eller et polyimid.

5. Blanding som angitt i krav 1 eller 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den elastomerepolymer som forsterkes er et polykloropren eller et elastomert silikon.

6. Blanding som angitt i krav 1 - 5,

k a r a k t e r i s e r t v e d at koblingsmidlet er en polyfunksjonell organosilikatforbindelse omfattende minst en alkoksylsilan-gruppe som kan knytte seg til det uorganiske fyllstoff og minst en gruppe som kan binde seg til polymeren.

7. Blanding som angitt i krav 1 - 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:

- mengdeandeler av forsterkende uorganisk fyllstoff på 2 til 90 og foretrukket 10 til 60 vekt% av summen av polymer og forsterkende uorganisk fyllstoff,
- mengdeandel av koblingsmiddel på 0,3 til 4 vekt% av det forsterkende uorganiske fyllstoff.

8. Fremgangsmåte for fremstilling av blandinger som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at idet man går ut fra termoplastiske eller termoherdbare polymerer, foretas blandingen av de forskjellige bestanddeler i to perioder, nemlig en første periode hvori de forskjellige bestanddeler omrøres samlet ved vanlig temperatur i en vanlig pulverblander og en annen periode hvori blandingen homogeniseres ved knaing i varm tilstand i en ekstruder med en eller flere skruer.

9. Middel for fremstilling av blandingen i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det utgjøres av et forsterkende uorganisk fyllstoff hvorpå det på forhånd er avsatt et koblingsmiddel bestående av en polyfunksjonell organo-silisium-forbindelse omfattende minst en alkoksysilangruppe som er i stand til å forbinde seg med det uorganiske fyllstoff og minst en gruppe som kan binde seg til polymeren.