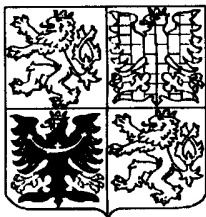


ČESKÁ  
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD  
PRŮMYSLVÉHO  
VLASTNICTVÍ

# ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 27.08.93  
(32) 27.08.92, 02.07.93  
(31) 92/936818, 93/086793  
(33) US, US  
(40) 12.04.95

(21) 952-94

(13) A3

6(51)

C 08 L 23/16  
C 08 K 3/04

(71) CABOT CORPORATION, Boston, ME, US;

(72) Mackay Bruce E., Framingham, ME, US;  
Chung Bin, Nashua, NH, US;  
Funt John M., Nashua, NH, US;  
Wilkinson Mark A., Lexington, ME, US;

(54) Kompozice ethylenpropylendienového kaučuku  
s dienovým monomerem obsahující saze a mající  
povrch s vysokým leskem nebo s matovou  
strukturou

(57) Kompozice ethylenpropylenového kaučuku s dienovým  
monomerem (EPDM) obsahující saze a mající po protlačení  
a tvarování povrch s vysokým leskem nebo s matovanou  
strukturou, obsahují saze ve hmotnostním množství 100 až  
300 a zvláště 150 až 250 dílů na 100 dílů EPDM.

ÚŘAD  
PRŮMYŠLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

|                  |                     |
|------------------|---------------------|
| Či.<br>6 6 3 5 8 | Došlo<br>22. XII 94 |
|------------------|---------------------|

Kompozice ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomerem obsahující saze a mající povrch s vysokým leskem nebo s matovanou strukturou

#### Oblast techniky

Tento vynález navazuje na americkou přihlášku vynálezu číslo 07/936818, podanou 27. srpna 1992, a týká se kompozic ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomerem (EPDM) obsahujících saze a majících po protlačení nebo tvarování povrch buď s vysokým leskem nebo s matovanou strukturou.

#### Dosavadní stav techniky

Sazí se v široké míře používá jako plnidel a výztužných pigmentů ve směsích a k přípravě EPDM. Saze se obecně charakterizují podle svých vlastností zahrnujících, bez záměru o jakékoliv omezení, jejich povrchy, povrchové chemické vlastnosti, rozměry agregátů a velikosti částic. Vlastnosti sazí se analyticky zjišťují zkouškami známými v oboru, zahrnujícími jodové absorpční číslo ( $I_2No$ ) a absorpci dibutylftalátu (DBP).

Obecně známé kompozice EPDM, obsahující saze, poskytují profily s matným a plochým povrchem, jsou-li vytlačeny nebo tvarovány. Na rozdíl od toho má hladký lesklý povrch při vizuálním pozorování pod jakýmkoli úhlem vysokou odrazivost, částečně díky hladké povaze povrchu. Texturovaný matný povrch má naopak nízký stupeň odrazivosti částečně díky drsné povaze povrchu. Kompozice EPDM s vysokým leskem nebo s matnou strukturou povrchu jsou vhodné k průmyslovým aplikacím jako jsou automobilové stírače.

Vynález se týká kompozic EPDM obsahujících určité saze, které po protlačení mají buď vysoký lesk nebo povrch s matovanou strukturou.

#### Podstata vynálezu

Kompozice ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monome-

rem (EPDM) a mající hodnotu CTAB přibližně  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  až přibližně  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  a poměr DBP/CTAB menší než přibližně 1,5 spočívá podle vynálezu v tom, že saze jsou obsaženy ve množství 100 až 300 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů EPDM.

Vynález se tedy týká kompozic EPDM, obsahujících určité saze v určitém množství, které poskytují po protlačení nebo tvarování profily buď s povrchem vysoce lesklým nebo s matnou texturou. Kompozice EPDM podle vynálezu obsahuje směsi EPDM a specifických sazí, jež poskytují výrobky s požadovaným vysoce lesklým nebo matným texturovaným povrchem.

Množství sazí v kompozici EPDM je takové, že kompozice EPDM při protlačování nebo tvarování poskytuje profily mající vysoký lesk nebo tvarovanou konečnou úpravu. Množství sazí je 100 až přibližně 300 hmotnostních dílů na každých 100 hmotnostních dílů EPDM. Je však výhodné používat množství přibližně 150 až přibližně 250 hmotnostních dílů sazí na každých 100 hmotnostních dílů EPDM.

EPDM je dobře znám a je obchodně dostupný z různých zdrojů. Kompozice EPDM podle vynálezu se může vyrábět o sobě známými způsoby pracovníkům v oboru pro míšení kaučuku nebo polymerů a sazí. Jak je pracovníkům v oboru zřejmé, vysoký lesk a tvarovaný matný povrch kompozic EPDM podle vynálezu se vytváří po vytlačení nebo po jiném tvarování směsi sazí a EPDM.

Vysoký lesk nebo matný povrch kompozic EPDM podle vynálezu jsou výhodné pro účely použití, kdy je vysoký lesk nebo matný povrch žádán. Jedním takovým použitím jsou automobilové stírače.

Z dalšího podrobného popisu vyplývají další přednosti řešení podle vynálezu.

Kompozice EPDM podle vynálezu, vedoucí k vysokému lesku konečné úpravy, obsahuje EPDM a saze volené ze souboru zahrnujícího saze mající CTAB přibližně  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  až přibližně  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  a poměr DBP/CTAB větší než přibližně 4, s výhodou mající CTAB přibližně  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  a poměr DBP/CTAB přibližně 5,3 a saze černě mající CTAB

přibližně 30 m<sup>2</sup>/g až přibližně 70 m<sup>2</sup>/g a DBP větší než přibližně 125 ml/100 g, s výhodou přibližně 125 ml/100 g až přibližně 160 ml/100 g a především CTAB přibližně 47 m<sup>2</sup>/g a DBP přibližně 126 ml/100 g.

Kompozice EPDM podle vynálezu, poskytující texturovaný matný povrch, sestává z EPDM a ze sazí s CTAB přibližně 10 m<sup>2</sup>/g až přibližně 70 m<sup>2</sup>/g a s poměrem DBP/CTAB menším než asi 1,5, s výhodou mající CTAB přibližně 45 m<sup>2</sup>/g a poměr DBP/CTAB přibližně 1,0 a nejvýhodněji mající CTAB přibližně 67 m<sup>2</sup>/g a poměr DBP/CTAB přibližně 0,7.

Množství sazí v kompozici EPDM je takové, že kompozice EPDM při vytlačování nebo tvarování poskytuje profily mající vysoký lesk nebo tvarovanou konečnou úpravu. Množství sazí je 100 až přibližně 300 hmotnostních dílů na každých 100 hmotnostních dílů EPDM. Je však výhodné používat množství přibližně 150 až přibližně 250 hmotnostních dílů sazí na každých 100 hmotnostních dílů EPDM.

Povrchy kompozic EPDM s vysokým leskem nebo s texturovaným matným povrchem podle vynálezu mohou obsahovat také obvyklé přísady, jako například oleje, stabilizátory, oxidy, kyseliny a vytvrzovací činidla, běžné pracovníkům v oboru, vhodné k vnášení do kompozic EPDM a v průběhu jejich tvarování.

Povrchy kompozic EPDM s vysokým leskem nebo s texturovaným matným povrchem podle vynálezu mohou být vyráběny jakýmkoli způsobem známým pracovníkům v oboru, vhodným k přípravě kompozic EPDM obsahujících saze. Jedním ze způsobů výroby kompozic s vysokým leskem nebo s texturovaným matným povrchem podle vynálezu, používajícím mísiče Banbury BR, je následující způsob.

Mísič Banbury BR se spustí a udržuje se na teplotě 45 °C při počtu otáček rotoru 77/min. Do mísiče se přidá EPDM a mísí se přibližně 30 sekund. Na další asi 2 minuty se k EPDM přidá olej, a s výhodou oxid zinečnatý a stearová kyselina nebo sloučeniny podobných vlastností. Do směsi se přidají saze a teplota v mísící komoře se chlazením udržuje pod přibližně 135 °C. Směs EPDM a sazí se mísí přibližně 4 minuty a pak se do směsi přidají vytvr-

zovací činidla. Výsledná směs se mísí přibližně 1 % minuty, přičemž teplota se udržuje pod přibližně 135 °C. Pak se směs z mísiče vyjme a protlačí se nebo se jiným způsobem tvaruje na kompozice EPDM s vysokým leskem nebo s texturovaným matným povrchem podle vynálezu. Dávka může být například protlačena na extruderu Erabender při počtu otáček 50/min a 100 °C protlačovací maticí o šířce 25,4 mm a výšce 5,08 mm. Získá se tím profil s vysokým leskem nebo s texturovaným matným povrchem.

Ačkoli byl popsán jeden způsob výroby kompozice EPDM s vysokým leskem nebo s texturovaným matným povrchem podle vynálezu, je možno kompozice EPDM s vysokým leskem nebo s texturovaným matným povrchem podle vynálezu vyrábět jiným způsobem k vytvoření polymerních nebo kaučukovitých kompozic známým pracovníkům v oboru.

Ke stanovení a vyhodnocení analytických vlastností sazí, použitých v následujících příkladech, se použije následujících zkušebních metod.

Postupem popsáním v normě ASTM D2414 se zjišťuje DBP (dibutylftalátová absorpční hodnota) sazí. Podle normy ASTM 1510 se zjišťuje I<sub>2</sub>No (jodové absorpční číslo) sazí. Podle ASTM Test Procedure D 3765-85 se zjišťuje CTAB (cetyl-trimethylamoniumbromidová absorpční hodnota) sazí. Barvicí intenzita (Tint) sazí se zjišťuje způsobem podle ASTM Test Procedure D3265-85a. CDBP (dibutylftalátová absorpční hodnota) drcených sazí se zjišťuje podle normy ASTM D3493-86.

Následující příklad vynález blíže objasňuje, nijak jej však neomezuje.

#### Příklad provedení vynálezu

Připraví se 18 kompozic EPDM zahrnujících šest různých sazí na každé ze tří úrovní plnění do EPDM. Sazí A a B se využije k vytvoření kompozic EPDM s texturovaným matným povrchem podle vynálezu, RA1-RA3 a RB1-RB3. Dvou kontrolních sazí se využije k vytvoření kompozic RC1-RC3 a RD1-RD3. Sazí E a F se využije k vytvoření kompozic EPDM s vysokým leskem RE1-RE3 a RF1-RF3.

Analytické vlastnosti sazí černí A-F jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

|                           | A   | B   | C   | D   | E   | F   |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| I <sub>2</sub> No. (mg/g) | 40  | 63  | 30  | 35  | 22  | 51  |
| CTAB (m <sup>2</sup> /g)  | 45  | 67  | 30  | 36  | 25  | 47  |
| DBP (ml/100g)             | 44  | 49  | 69  | 91  | 132 | 126 |
| CDBP (ml/100g)            | 43  | 45  | 59  | 72  | 77  | 63  |
| Intenzita barvy (%)       | 80  | 101 | 52  | 57  | 33  | 60  |
| DBP/CTAB                  | 1,0 | 0,7 | 2,3 | 2,5 | 5,3 | 2,7 |

Kompozice EPDM RA1, RA2, RA3; RB1, RB2, RB3; RC1, RC2, RC3; RD1, RD2, RD3; RE1, RE2, RE3; a RF1, RF2, RF3 se připraví pomocí každého ze vzorků sazí v hmotnostních dílech 150, 200 a 250, 200 a 250 ve formulaci kompozic v tabulce III. Saze a hmotnostní množství sazí použité v kompozicích EPDM jsou v tabulce II.

Tabulka II

| Kompozice EPDM | Uhlíková čern | Hmotnostní podíl |
|----------------|---------------|------------------|
| RA1            | A             | 150              |
| RA2            | A             | 200              |
| RA3            | A             | 250              |
| RB1            | B             | 150              |
| RB2            | B             | 200              |
| RB3            | B             | 250              |
| RC1            | C             | 150              |
| RC2            | C             | 200              |
| RC3            | C             | 250              |
| RD1            | D             | 150              |
| RD2            | D             | 200              |
| RD3            | D             | 250              |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| RE1 | E | 150 |
| RE2 | E | 200 |
| RE3 | E | 250 |
| RF1 | F | 150 |
| RF2 | F | 200 |
| RF3 | F | 250 |

Tabulka III Formulace sloučenin EPDM

| Složka            | Hmotnostní podíl |
|-------------------|------------------|
| EPDM              | 100              |
| Saze              | 150/200/250      |
| Olej Sunpar 2280  | 100              |
| Oxid zinečnatý    | 5                |
| Kyselina stearová | 1                |
| TMTDS             | 2,7              |
| Butylzimát        | 2,7              |
| Methylzimát       | 2,7              |
| Síra              | 0,5              |
| Sulfasan R        | 1,7              |

EPDM - EXXON VISTALON<sup>®</sup> 5600, vyrábí a prodává EXXON Corporation, Wilmington, Delaware;

Sunpar 2280 - obchodní značka oleje vyráběného a prodávaného společností Sun Oil Company;

TMTDS - tetranethylthiurandisulfid;

Butylzimát - obchodní značka dibutyldithiokarbamátu zinku vyráběného a prodávaného společností R.T. Vanderbilt Co;

Methylzimát - obchodní značka dimethyldithiokarbamátu zinku vyráběného a prodávaného společností R.T. Vanderbilt Co;

Sulfasan R - obchodní značka 4,4'-dithiodimorfolinu vyráběného a prodávaného společností Monsanto Co., St. Louis, Missouri.

Sloučeniny EPDM se vyrábějí takto: Mísíř Bandury ER se spustí a udržuje se na teplotě 45 °C při otáčkách rotoru 77/min. Do mísiče se přidá EPDM a mísí se přibližně 30 sekund. K EPDM přidá

olej Sunpar 2280, oxid zinečnatý a stearová kyselina a níchá se další 2 minuty. Do směsi se přidají saze a teplota v mísící komoře se chlazením udržuje pod přibližně 135 °C. Směs EPDM a sazí se mísí přibližně 4 minuty a do směsi přidají TMTDS, butylzinát, methylzinát, síra a Sulfasan R. Výsledná směs se mísí přibližně 1 minuty, přičemž teplota se udržuje pod přibližně 135 °C. Pak se směs z mísiče vyjme a protlačí na extruderu Brabender za počtu otáček 50/min a 100 °C protlačovací maticí o šířce 25,4 mm a výšce 5,08 mm k získání profilů EPDM kompozic RA1-RF3. Při vizuální prohlídce je jakost povrchu profilů EPDM následující:

| Kompozice EPDM | Povrch            |
|----------------|-------------------|
| RA1            | texturovaný matný |
| RA2            | texturovaný matný |
| RA3            | texturovaný matný |
| RB1            | texturovaný matný |
| RB2            | texturovaný matný |
| RB3            | texturovaný matný |
| RC1            | matný a hladký    |
| RC2            | matný a hladký    |
| RC3            | matný a hladký    |
| RD1            | matný a hladký    |
| RD2            | matný a hladký    |
| RD3            | matný a hladký    |
| RE1            | vysoce lesklý     |
| RE2            | vysoce lesklý     |
| RE3            | vysoce lesklý     |
| RF1            | vysoce lesklý     |
| RF2            | vysoce lesklý     |
| RF3            | vysoce lesklý     |

Tyto výsledky ukazují, že kompozice EPDM RA1-RA3 a RB1-RB3 podle vynálezu mají texturovaný matný povrch, zatímco kompozice EPDM RE1-RE3 a RF1-RF3 podle vynálezu mají povrch vysoce lesklý. Vzorky vyrobené z kontrolní směsi EC1-EC3 a ED1-ED3 mají matný a hladký povrch, který není ani texturovaný ani lesklý.

Je zřejmé, že provedení popsaná v tomto příkladu jsou pouze ilustrativní a vynález nikterak neomezují.

#### Průmyslová využitelnost

Kompozice EPDM obsahující určité saze, které po protlačení mají buď vysoký lesk nebo povrch s matovanou strukturou.

## P A T E N T O V É     N Á R O K Y

1. Kompozice ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomeren obsahující saze a mající hodnotu CTAB 10 až 70  $\text{m}^2/\text{g}$  a poměr DBP/CTAB menší než 1,5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že saze jsou obsaženy ve množství 100 až 300 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomerenem.
2. Kompozice ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomeren podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že saze jsou obsaženy ve množství 150 až 250 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomerenem.
3. Kompozice ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomeren podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že saze mají CTAB 45  $\text{m}^2/\text{g}$  a poměr DBP/CTAB 0,7.
4. Kompozice ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomeren podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že saze mají CTAB 67  $\text{m}^2/\text{g}$  a poměr DBP/CTAB 0,7.
5. Kompozice ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomeren obsahující saze mající hodnotu CTAB 10 až 30  $\text{m}^2/\text{g}$  a poměr DBP/CTAB větší než 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že saze jsou obsaženy ve množství 100 až 300 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomerenem.
6. Kompozice ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomeren podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že saze jsou obsaženy ve množství 150 až 250 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomerenem.

7. Kompozice ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomermem podle nároku 5 , v y z n a ě u j í c í s e t í m , že saze mají CTAB 25 m<sup>2</sup>/g a poměr DBP/CTAB 5,3.

8. Kompozice ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomermem obsahující saze mají hodnotu CTAB 30 až 70 m<sup>2</sup>/g a hodnotu DBP větší než 120 ml/100 g, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že saze jsou obsaženy ve množství 100 až 300 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomermem.

9. Kompozice ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomermem podle nároku 8 , v y z n a ě u j í c í s e t í m , že saze jsou obsaženy ve množství 150 až 250 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomermem.

10. Kompozice ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomermem podle nároku 8 , v y z n a ě u j í c í s e t í m , že saze že saze mají hodnotu DBP 125 až 160 ml/100g.

11. Kompozice ethylenpropylenového kaučuku s dienovým monomermem podle nároku 8 , v y z n a ě u j í c í s e t í m , že saze že saze mají hodnotu DCTAB 47 m<sup>2</sup>/g a DBP 126 ml/100g.