



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **312552**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 08 L 19/00, 9/02

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19965482	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1996.04.23, PCT/FR96/00618
(22) Inng. dag	1996.12.19	(85) Videreføringsdag	1996.12.19
(24) Løpedag	1996.04.23	(30) Prioritet	1995.04.28, FR. 9505125
(41) Alm. tilgj.	1996.12.19		1995.12.21, FR. 9515244
(45) Meddelt dato	2002.05.27		

(71) Patenthaver	Elf Atochem SA, 4/8, Cours Michelet, F-92800 Puteaux, FR
(72) Oppfinner	Isabelle Betremieux, Beaumontel, FR Patrick Alex, Limours-Pecqueuse, FR Philippe Marcq, Bernay, FR Christian Dousson, Bernay, FR
(74) Fullmektig	Bryns Zacco AS, 0106 Oslo

(54) **Benevnelse** **Termoplast-modifiserte, vulkaniserte gummier og fremstilling derav**

(56) **Anførte publikasjoner** US 4661563, EP A 364859, EP A 251791

(57) **Sammendrag** En vulkanisert blanding bestående av:

- (i) minst en funksjonalisert gummi, og
- (ii) minst en termoplast i en mengde som er tilstrekkelig til å øke modulen ved små forlengelser men slik at bruddbelastningen ikke reduseres med mer enn 10 %.

Termoplasten kan velges blant polyamider og kopolymerer inneholdende polyamid-blokker og polyeterblokker.

Blandingen fremstilles ved at termoplasten innarbeides i smeltet tilstand i gummien inntil det er oppnådd en dispersjon i gummi-matriksen.

Foreliggende oppfinnelse angår en vulkanisert bar blanding samt fremstilling derav.

Nærmere bestemt angår foreliggende oppfinnelse vulkaniserte gummier som er modifisert med termoplaster og mere spesielt vulkaniserte blandinger av (i) funksjonaliserte gummier og (ii)
5 termoplaster. De kan fremstilles ved innarbeiding av termoplasten i smeltet tilstand i gummi-
hvorefter vulkaniseringen gjennomføres.

Når det gjelder gummier kan det ved særlige anvendelser som dekk, transportbånd og lignende,
være av interesse å kunne øke belastningen med små forlengelser uten å ta med på kjøpet
10 problemer med oppvarming av de vulkaniserte komponenter i bruk og å bringe dem under
dynamisk belastning eller aldring som dannes ved de konvensjonelle løsninger, som armering
med sot eller med en betydelig grad av fornetning.

US 5.239.004 forklarer at naturlige SBR- (styren-butadien), X-NBR (karboksylert nitril -
15 butadien) eller EPDM- (etylen-propylen-dien)-gummier kan modifiseres med ditiodisyre og
kopolymerer inneholdende polyeterblokker og polyamidblokker. Disse modifikasjoner gir en
økning av modulen ved 50, 100 og 300 % belastning. Eksemplene angår kun naturlige gummier
som var iblandet 1 vekt-% ditio-dipropionsyre. 4 vekt-%, enten av forskjellige kopolymerer
inneholdende polyeterblokker og polyamidblokker eller av polyamid 12, settes så til gummi-
20 hvorefter vulkaniseringen utføres. En økning av modulene ved 50, 100 og 300 % forlengelse
observeres, på den annen side noteres et fall på 20 til 35 % i bruddstyrken.

Blandingene ifølge oppfinnelsen har også markert økede moduli ved 50, 100 og 300 % men de
viser en bedre bruddbelastning.

25 Foreliggende oppfinnelse beskriver forbedringene av visse egenskaper hos gummi (armering,
rivstyrke og lignende) uten bruk av ditiodisyre mens man samtidig har en meget fin og homogen
dispersjon av termoplasten i gumminettverket.

30 EP 40060 beskriver en termoplastisk blanding av polyamid-6 og polyamid-66 eller polyamid-6,
polyamid-66 og polyamid-610 med epiklorhydrin-gummier. Disse er polyamid-matrikser
inneholdende epiklorhydrin-gummi-noduler. Eksemplene sammenligner blandinger med
vulkaniserte noduler og blandinger med ikke-vulkaniserte noduler.

35 Produktene ifølge oppfinnelsen er ikke termoplastiske. Foreliggende oppfinnelse angår
modifiseringen av gummier med en eller et antall termoplaster. Termoplastene virker slik at de er
kompatible med gummi. Denne modifikasjon gjør det mulig å forbedre visse egenskaper hos

gummien mens man opprettholder de elastomere egenskaper (kompresjonssetning, forlengelse ved brudd) og motstandsevnen mot oljer:

- 5 - Økning i "råstyrken" eller modulen ved små forlengelser for rågummi, det vil si før vulkanisering.
- Økning av modulen ved små forlengelser av den vulkaniserte gummi eller armeringsvirkningen.
- Økning av rivstyrken og bruddstyrken.
- 10 - Økning av hårdheten.

I tillegg og i visse tilfeller, særlig når det gjelder XNBR, bidrar innarbeidingen av termoplast av kopolymeren inneholdende blokker av polyamid- og polyetertypen, i tillegg til de ovenfor angitte forbedringer, til en markert forbedring når det gjelder oppførselen ved lav temperatur, for
15 eksempel forlengelsen.

Foreliggende oppfinnelse angår således en vulkanisert blanding omfattende:

- (i) minst en funksjonalisert gummi valgt blant nitril butadien (NBR), hydrogenert nitril butadien (H-NBR), karboksylert nitril butadien (X-NBR) og epiklorhydrin gummier,
20 og blandingen karakteriseres ved at den inneholder
- (ii) minst en termoplast i en mengde på minst 5 vektdeler pr. 100 vektdeler gummi, tilstrekkelig til å øke modul ved små forlengelser men slik at bruddbelastningen ikke reduseres med mer enn 10 %,
idet gummiene (i) danner matrisen hvori termoplasten (ii) er dispergert i form av noder.

25

Som nevnt innledningsvis angår oppfinnelsen også en fremgangsmåte for fremstilling av blandinger som beskrevet ovenfor og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at man innarbeider termoplasten i smeltet tilstand i den ikke vulkaniserte-gummi inntil det oppnås en dispersjon i matrisen av gummi og at man derefter gjennomfører en statisk vulkanisering.

30

Den funksjonaliserte gummi og termoplasten blandes før vulkanisering. Vulkaniseringsmidlet og eventuelle katalysatorer innføres så og vulkaniseringen gjennomføres. Midlene og katalysatoren kan innføres også under blandingen med termoplasten forutsatt at de ikke er aktive ved den temperatur som nåes under blandingen.

35

Man kan også benytte blandinger av en av de ovenfor angitte gummier med en ikke-funksjonalisert gummi som styrenbutadien- (SBR), naturlig gummi eller etylenpropylendien (EPDM).

5

Man kan som nevnt benytte akrylgummiene nitrilbutadien (NBR) og hydrogenert nitrilbutadien (HNBR). Epiklorhydringummier er beskrevet i KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology 3. utgave, vol. 8, kapitlet "Elastomerer" sidene 568 og følgende.

- 10 Dette er polymerer inneholdende epiklorhydrin-enheter som også kan inneholde etylenoksyd-, propylenoksyd- eller substituerte propylenoksyd-enheter. Man kan som nevnt benytte den podede gummien karboksylert nitrilbutadien (X-NBR).

- 15 Mengden funksjonelle grupper i gummien ligger fortrinnsvis mellom 0,3 og 10 vekt-% av vekten av den funksjonaliserte gummi eller av kombinasjonen funksjonalisert gummi/-ikke-funksjonalisert gummi.

- 20 Termoplasten er definert som det produkt som øker modulen for den funksjonaliserte gummi ved småforlengelser, det vil si at modulen for den vulkaniserte blanding ifølge oppfinnelsen er større enn modulen for en vulkanisert, funksjonalisert gummi (i). Denne økning kan være i størrelsesorden 10 og opp til 300 %.

- 25 Samtidig påvirker termoplasten ikke bruddstyrken med mer enn 10 %, det vil si at bruddbelastningen for den vulkaniserte blanding ifølge oppfinnelsen ikke er mer enn 10 % dårligere i forhold til bruddbelastningen for den vulkaniserte, funksjonaliserte gummi (i). Oftest blir denne belastning sågar forbedret.

- 30 Man kan som eksempler på termoplaster nevne kopolyeter-estere. Dette er kopolymerer med polyeter-enheter avledet fra polyeter-dioler som polyetylenglykol (PEG), polypropylenglykol (PPG) eller polytetrametylenglykol (PTMG), dikarboksytsyreenheter som tereftalsyre, glycol (etandiol) eller 1,4-butandiol-enheter. Bindingen av polyeterene og disyrener danner fleksible segmenter mens bindingen av glykol eller butandiol med disyrener danner stive segmenter av kopolyeter-ester.

- 35 Slike kopolyeterestere er beskrevet i EP 402 883 og 405 227.

Som termoplast kan man også nevne polyeteruretaner, for eksempel de som omfatter diisocyanat-enheter, enheter avledet fra polyeterdioler og enheter avledet fra etan-diol eller fra 1,4-butandiol.

Man kan også nevne polyesteruretaner, for eksempel de som omfatter diisocyanat-enheter,
5 enheter avledet fra amorfe polyesterdioler og enheter avledet fra etandiol eller fra 1,4-butandiol.

Termoplasten kan også være et polyamid. Med polyamid menes kondensasjonsproduktene av:

- en eller et antall aminosyrer som aminocapron-, 7-amino-heptan-, 11-aminoundecan- eller 12-aminododecansyre, fra et eller et antall lactamer som caprolactam, oenanolactam og lauryl-lactam;
10
 - en eller et antall salter eller blandinger av diaminer som heksametylendiamin, dodecametylendiamin, metaxylylendiamin, bis-p-aminocykloheksylmetan og trimetylheksametylen diamin, med disyrer som isoftal-, tereftal-, adipin-, azelaïn-, subérin-, sébasin- og dodecandicarboksylsyre; eller
15
- blandinger av enkelte av disse monomerer som resulterer i kopolyamider.

Polyamid-blandinger kan benyttes. Fortrinnsvis anvendes PA-11, PA-12 og kopolyamidet som inneholder 6 enheter og 12 enheter (PA-6/12).

20 Termoplasten kan også være en blanding av polyamid og av polyolefiner. Polyamidet kan velges blant de ovenfor anførte.

Med polyolefiner menes polymerer omfattende olefin-enheter som etylen-, propylen- eller 1-buten-enheter eller lignende.

25

Som eksempel kan nevnes:

- polyetylen, polypropylen eller kopolymerer av etylen med α -olefiner idet det er mulig at disse produkter er podet med umettede karboksylsyreanhydrider som maleinsyreanhydrid, eller umettede epoksyder som glycidyl-metakrylat,
30
- kopolymerer av etylen med minst et produkt valgt blant (i) umettede karboksylsyrer, disses salter eller estere, (ii) vinylestere av mettede karboksylsyre, (iii) umettede dikarboksylsyrer, deres salter, estere, halvrestere eller anhydrider, eller (iv) umettede epoksyder, idet det er mulig at disse kopolymerer av etylen er podet med umettede dikarboksylsyreanhydrider eller umettede epoksyder,
35
- styren/etylenbuten/styren (SEBS) kopolymerer som eventuelt er maleinisert.

Blandinger av to eller et antall av disse polyolefiner kan benyttes.

Fortrinnsvis benyttes:

- polyetylen,
- kopolymerer av etylen og et α -olefin,
- 5 - kopolymerer av etylen/av et alkyl(met)akrylat,
- kopolymerer av etylen/et alkyl(met)akrylat/maleinsyreanhydrid, idet maleinsyreanhydridet er podet eller kopolymerisert,
- kopolymerer av etylen/alkyl(met)akrylat/glycidylmetakrylat, idet glycidylmetakrylatet er podet eller kopolymerisert,
- 10 - polypropylen.

For å lette dannelsen av polyamidmatriksen og hvis polyolefinene har få eller ingen funksjonelle grupper som kan lette kompatibiliseringen, kan det være å anbefale å tilsette et kompatibiliseringsmiddel.

15

Kompatibiliseringsmiddelet er et produkt som er kjent per se for kompatibilisering av polyamider og polyolefiner.

For eksempel kan nevnes:

- 20 - polyetylen, polypropylen, etylen/propylenkopolymerer eller etylen/buten- kopolymerer, idet alle disse produkter er podet med maleinsyreanhydrid eller glycidylmetakrylat,
- etylen/alkyl(met)akrylat/maleinsyreanhydrid kopolymer der maleinsyreanhydridet er podet eller kopolymerisert,
- etylen/vinylacetat/maleinsyreanhydrid kopolymerer der maleinsyreanhydridet er podet
- 25 eller kopolymerisert,
- de to ovenfor angitte kopolymerer hvori maleinsyreanhydridet er erstattet med glycidylmetakrylat,
- etylen/(met)akrylsyre kopolymerer, eventuelt salter derav,
- polyetylen, polypropylen eller etylenpropylen kopolymerer idet disse polymerer er podet
- 30 med et produkt som viser et sete som reagerer med aminer; disse podede kopolymerer kan så kondenseres med polyamider eller polyamid-oligomerer med en enkelt amin ende.

Disse produkter er beskrevet i FR 2 291 225 og EP 342 066.

- 35 Mengden polyamid som danner matriksen kan være mellom 55 og 95 deler pr. 5 til 45 deler polyolefiner.

Mengden kompatibiliseringsmiddel er den mengde som er tilstrekkelig til at polyolefinet dispergeres i form av noder i polyamidmatriksen. Den kan utgjøre opp til 20 % av vekten av polyolefinet. Disse polymerer fremstilles ved blanding av polyamid, polyolefin og eventuelt i henhold til vanlige teknikker for blanding i smeltet tilstand (dobbeltskrue, Buss- eller enkeltskrueblendere).

Blandingene omfatter fortrinnsvis en polyamid-6 (PA-6) eller polyamid-66 (PA-66) matriks hvori det er dispergert noder av en blanding av lavdensitetspolyetylen og kopolymer av etylen, alkyl(met)akrylat og maleinsyreanhydrid, eller av glycidyl(met)akrylat eller noder av polypropylen.

Slike produkter er beskrevet i US 5 070 145 og EP 564 338.

Når det gjelder polypropylen tilsettes det et kompatibiliseringsmiddel som fortrinnsvis er en etylen/propylen-kopolymer idet det største antall av propylen-enheter er podet med maleinsyreanhydrid og derefter kondensert med monoamino-kaprolactam-oligomerer.

Disse polyamid- og polyolefinblandinger kan mykgjøres og eventuelt inneholde fyllstoffer som sot og lignende.

Slike polyamid- og polyolefinblandinger er beskrevet i US 5 342 886.

Som termoplast kan man nevne polymerer inneholdende polyamid-blokker og polyeter-blokker.

Polymerene inneholdende polyamidblokker og polyeterblokker er resultatet av kopolykondensering av polyamid-sekvenser inneholdende reaktive ender med polyeter-sekvenser inneholdende reaktive ender som blant annet:

- 1) polyamid-sekvenser inneholdende diamid-kjede-ender med polyoksyalkylen-sekvenser inneholdende dikarboksylysyrekjedeender,
- 2) polyamid-sekvenser inneholdende dikarboksylyl-kjede-ender med polyoksyalkylen-sekvenser inneholdende diamid-kjede-ender oppnådd ved cyano-etylering og hydrogenering av α,ω -dihydroksylerte, alifatiske polyoksyalkylen-sekvenser kjent som polyeter-dioler,
- 3) polyamid-sekvenser inneholdende dikarboksylysyre-kjede-ender med polyeterdioler, idet de oppnådde produkter i dette spesifikke tilfellet er polyeteresteramider.

Polyamidsekvensene inneholdende dikarboksyلكjede-ender stammer for eksempel fra kondensasjon av α,ω -aminokarboksyلsyre fra lactamer eller av dikarboksyلsyre og diaminer i nærvær av en kjedebegrensende dikarboksyلsyre. Polyamidblokkene omfatter fortrinnsvis polyamid-12 eller polyamid-6.

5

Den tallmidlere molekylvekt M_n for polyamid-sekvensene ligger mellom 300 og 15000, fortrinnsvis mellom 600 og 5000. Den vektmidlere molekylvekt M_n for polyeter-sekvensene ligger mellom 100 og 6000 og fortrinnsvis mellom 200 og 3000.

- 10 Polymerene inneholdende polyamidblokker og polyeterblokker kan også omfatte enheter fordelt tilfeldig. Disse polymerer kan fremstilles ved samtidig omsetning av polyeter og av forløperne av polyamidblokkene.

- For eksempel kan en polyeterdiol, en lactam (eller en α,ω -aminosyre) og en kjedebegrensende
15 disyre omsettes i nærvær av en liten mengde vann. Det oppnås en polymer som har i det vesentlige polyeterblokker og polyamidblokker med meget variabel lengde men også de forskjellige reaktanter som er omsatt villkårlig som statistisk er fordelt langs polymerkjeden.

- Disse polymerer inneholdende polyamidblokker og polyeterblokker viser, uansett om de stammer
20 fra kopolykondensering av polyamid- og polyeter-sekvenser fremstilt på forhånd eller fra en entrinns-reaksjon, for eksempel Shore D-hårdheter som kan ligge mellom 20 og 75 og som fortrinnsvis legger mellom 30 og 70, og en grense-viskositet mellom 0,8 og 2,5, målt i metacresol ved 250°C for en initial-konsentrasjon på 0,8/100 ml.

- 25 Uansett om polyeterblokkene stammer fra polyetylenglykol, fra polyoksypropylenglykol eller fra polyoksytetrametylenglykol, blir de enten benyttet slik de er eller kopolykondensert med polyamidblokker inneholdende karboksylender, eller de amineres for omdanning til polyeter-diaminer og kondensert med polyamid-blokker inneholdende karboksylender. De kan også blandes med polyamid-forløpere og en kjedebegrenser for å danne polymerer inneholdende
30 polyamidblokker og polyeterblokker med enheter fordelt statistisk.

Polymerene inneholdende polyamidblokkene og polyeterblokkene er beskrevet i US 4.331.786, US 4.115.475, US 4.195.015, US 4.839.441, US 4.864.014, US 4.230.838 og US 4.332.920.

- 35 Polyeteren kan for eksempel være en polyetylenglykol (PEG), en polypropylenglycol (PPG), eller en polytetrametylenglykol (PTMG). Den sistnevnte er også kjent som polytetrahydrofuran (PTHF).

Uansett om blokkene er i kjeden i polymeren inneholdende polyamidblokker og polyeterblokker i form av dioler eller i form av diaminer, er de for enkelhets skyld kjent som PEG-blokker eller PPG-blokker eller alternativt PTMG-blokker og polymerer inneholdende PA-6-blokker og PTMG-blokker.

Det vil ikke være å gå utenfor oppfinnelsens ramme hvis polyeterblokkene inneholder forskjellige enheter som enheter avledet fra etylenglykol (-OC₂H₄-), fra propylenglykol -O-(H)-CH₃-, eller alternativt fra tetrametylglykol (-O-(CH₂)₄-).

Polymeren med polyamidblokker og polyeterblokker omfatter fortrinnsvis en enkelt type polyamidblokk og en enkelt type polyeterblokk. Vanligvis benyttes det polymerer inneholdende PA-12-blokker og PTMG-blokker og kopolymerer inneholdende PA-6-blokker og PTMG-blokker.

Man kan også benytte en blanding av disse to polymerer inneholdende polyamidblokker og polyeterblokker.

Polymeren inneholdende polyamidblokker og polyeterblokker er fortrinnsvis slik at polyamidet er den vektmessige hovedbestanddel, det vil si at mengden av polyamid som foreligger i form av blokker og som eventuelt er fordelt statistisk i kjeden, utgjør 50 vekt-% eller mer av polymeren inneholdende polyamidblokker og polyeterblokker. Mengden polyamid og mengden polyeter ligger fortrinnsvis innen forholdet polyamid:polyeter 1:1 - 3:1.

Denne termoplast kan også omfatte myknere, antioksydanter eller midler for å bekjempe UV-stråling.

Termoplasten kan også være en blanding av minst en polymer inneholdende polyamid-blokker og polyeterblokker og minst et polyolefin. Dette polyolefin og eventuelt et kompatibiliseringsmiddel kan velges blant de ovenfor nevnte hva angår blandinger av polyamider og polyolefiner.

Termoplasten kan også være en blanding av polyamid og polymer inneholdende polyamidblokker og polyeterblokker idet det er mulig at disse produkter kan velges blant de allerede nevnte produkter.

Termoplasten kan også være en polymer inneholdende polyamidblokker og polyesterblokker av amorf art. Den kan fremstilles ved kondensering av polyamidblokker inneholdende karboksylsyreender, med polyesterdioler.

- 5 Mengden termoplast kan for eksempel være opp til 60 deler pr. 100 deler ikke-formulert gummi, det vil si 100 deler av for eksempel XNBR eller HNBR.

Man har observert vesentlige effekter allerede for få deler. Økningen i modulen varierer med økningen av mengden av termoplast. Denne mengde ligger vanligvis mellom 5 og 50 deler,
10 avhengig av den tilsiktede virkning.

Innenfor oppfinnelsens ramme er små forlengelser slike på mindre enn 350 % og fortrinnsvis mellom 50 og 300 %.

- 15 Bruddbelastningen (for oppfinnelsens vulkaniserte blanding) kan falle med mindre enn 10 % for mengder av termoplast innen området 5 deler/100 deler ikke-formulert gummi og øker så for økende verdier av termoplasten og overskrider bruddbelastningen for den termoplastfrie gummi. Dette fall, fulgt av en stigning og en reduksjon med henblikk på den termoplastfrie gummi, observeres for termoplaster som polymerer inneholdende PA-12-blokker og PTMG-blokker. For
20 andre termoplaster og særlig polymerer inneholdende PA-6-blokker og PTMG-blokker, PA-11 og PA-12, er det alltid en økning i bruddbelastningen i forhold til gummien som ikke inneholder termoplast.

- Blandingen ifølge oppfinnelsen tilveiebringes i form av en gummi-matriks og av termoplast-
25 noduler. Disse noduler har fortrinnsvis en størrelse mindre enn 1 μm .

Rivstyrken er en økende funksjon av mengden termoplast mens, hvis doping gjennomføres med sot istedet for termoplast, øker rivstyrken med mengden sot, går så gjennom et maksimum og faller alltid tilbake med økende mengder sot.

30

Blandingene ifølge oppfinnelsen viser også gode dynamiske egenskaper, sammenlignet med doping med sot, og således reduseres hystereseprocentandelen.

- Således observeres en lett indre oppvarmingen av blandingen ifølge oppfinnelsen som
35 underkastes dynamiske og særlig kompresive belastninger mens dette ikke gjelder for sot.

Blandingene ifølge oppfinnelsen som underkastes dynamiske belastningsprøver i henhold til NFT 46.045, viser en mindre tangens δ enn de termoplastfrie gummier og gummier som er dopet med sot.

- 5 En annen fordel ved oppfinnelsen er den gode resistens mot olje og særlig er svelling i olje mindre enn den for gummi som ikke inneholder termoplast som fyllstoff inkludert for HNBR- og XNBR-gummier.

10 Dette er desto mere bemerkelsesverdi fordi disse gummier anses for å være de mest resistente mot oljer.

Den modifiserte gummi ifølge oppfinnelsen kan fremstilles i et eller to trinn og særlig kan innarbeidingen av termoplasten gjennomføres før eller under dannelsen av gummien.

- 15 Termoplasten innarbeides ved en temperatur som er tilstrekkelig til at den befinner seg i smeltet tilstand. Blandingen gjennomføres så inntil det er oppnådd en dispersjon i gummi-matriksen. Termoplasten velges fortrinnsvis slik at dens smeltetemperatur tilsvarer den til den ikke-formulerte gummi eller til compounding-temperaturen for den formulerte gummi. Det er også mulig å arbeide via et mellomliggende gummi/termoplastisk, ikke-vulkanisert master-batch-trinn
20 der master-batchen til slutt innarbeides i den gjenværende gummi.

Blandetiden er mellom 1 og 10 minutter og fortrinnsvis mellom 5 og 8 minutter.

- 25 Blandingen som oppnås har en gummi-matriks og kan så formuleres på valser som en konvensjonell gummi med den fordel, med henblikk på utgangsgummien, at den er lettere å benytte som et resultat av en økning i råstyrken eller modulen ved små forlengelser på grunn av innarbeidingen av termoplastene.

- 30 Avhengig av de tilsiktede anvendelser kan gummien med fordel formuleres med sot- eller lyst farvede fyllstoffer, med klebriggjørende harpikser, bearbeidingsadditiver som polyetylenglykol, stearinsyre, sinkoksyd og lignende.

- 35 Disse formuleringer kan vulkaniseres ved hjelp av svovelholdige systemer i nærvær eller fravær av akselleratorer, av peroksyder, med eller uten ko-midler, eller alternativt ved hjelp av fenol-formaldehyd-harpikser. Valget av vulkaniseringssystem avhenger av arten av gummien og av den vulkaniseringskinetikk som ønskes ved den benyttede temperatur.

Hvis vulkaniseringstemperaturen enten i det vesentlige er den samme som blandetemperaturen for gummi og termoplast (før vulkanisering) eller derover, kan akselleratorer som peroksyder innarbeides under denne blanding eller under formuleringen av gummien før innarbeiding av den termoplastiske harpiks.

5

Hvis vulkaniseringstemperaturen er vesentlig lavere enn den for blanding av gummien og termoplasten er det foretrukket å innarbeide akselleratorene etter avkjøling av den formulerte blanding av gummi og termoplast. Denne innarbeiding kan gjennomføres over valser og derefter kan vulkanisering gjennomføres.

10

Når vulkaniseringen først er gjennomført observeres det en betydelig økning i modulen ved små forlengelser for den modifiserte gummi. Armeringseffekten for termoplasten kan være fordelaktig når det gjelder bildekk, transportbelter og lignende, der det tilstrebes høye materialstyrker.

15

Vulkaniseringssystemene er kjent per se og man kan for eksempel benytte slike som beskrevet i EP 550.346.

Oppfinnelsen skal beskrives nærmere ved hjelp av eksempler.

20

Eksempler

I de følgende eksempler er ECO-gummien en GECO-type terpolymer inneholdende etylenoksyd-, epiklorhydrin- og allylglycidyleter-enheter. Den er hydrin T70X1 fra Nippon Zeon.

25 Den benyttede HNBR er ZETPOL 2000 fra Nippon Zeon.

Den benyttede XNBR er CHEMIGUM PX 7439, pulverkvalitet NX775 fra Good Year, inneholdende 10 % kalsiumkarbonat.

30 Den benyttede Pebax 1 (polyamidblokk eter 1) består av 50 % polyamid 12-sekvenser ($M_n = 1000$) og 50 % polytetrametylenglykol-sekvenser ($M_n = 1000$) og karakteriseres ved et smeltepunkt på 147°C og en grense-viskositet på 1,60, målt ved en konsentrasjon på 0,5 g/100 g i metacresol ved 25°C.

35 Den benyttede Pebax 2 (polyamidblokk eter 2) består av 80 % polyamid 12-sekvenser ($M_n = 4000$) og 20 % polytetrametylenglykol-sekvenser ($M_n = 1000$) og karakteriseres ved et

smeltepunkt på 170°C og en grense-viskositet på 1,40, målt ved en konsentrasjon på 0,5 g/100 g i metacresol ved 25°C.

Den benyttede Pebax 3 (polyamidblokk eter 3) består av 66 % polyamid 6-sekvenser ($M_n = 1300$) og 34 % polytetrametylenglykol-sekvenser ($M_n = 650$) og karakteriseres ved et smeltepunkt på 195°C og en grense-viskositet på 1,55, målt ved en konsentrasjon på 0,5 g/100 g i metacresol ved 25°C.

Den benyttede Pebax 4 (polyamidblokk eter 4) består av 80 % polyamid 6-sekvenser ($M_n = 2600$) og 20 % polytetrametylenglykol-sekvenser ($M_n = 650$) og karakteriseres ved et smeltepunkt på 207°C og en grense-viskositet på 1,52, målt ved en konsentrasjon på 0,5 g/100 g i metacresol ved 25°C.

Mekaniske egenskaper.

Eksempel 1

90 % HNBR-gummi og 10 % polyamid-blokk-eter 1 blandes i 7 til 8 minutter ved 165°C i en Brabender-blander. Den modifiserte gummi formuleres så ved 30°C på en valsemølle i henhold til følgende sammensetning i deler:

20	Zetpol 2000	100
	Pebax 1	11.1
	Kalsinert kaolin	30
	Silan A187	1
	PEG 4000	1
25	Stearinsyre	0.55
	Sinkoksyd	3.33
	Perkadox 1440	6.7
	TiO ₂	5.

Eksempel 2

Fremstillingen gjennomføres på samme måte som i eksempel 1, 20 % Pebax 1 innarbeides i HNBR under det første trinn og man følger sammensetningen nedenfor for det andre formuleringstrinn:

35	Zetpol 2000	100
	Pebax 1	25
	Kalsinert kaolin	30

312552

13

	Silan A187	1
	PEG 4000	1
	Stearinsyre	0.65
	Sinkoksyd	3.75
s	Perkadox 1440	7.5
	TiO ₂	5.

Blandingene ifølge eksemplene 1 og 2 såvel som en kontroll-blanding som ikke inneholder Pebax 1, ble vulkanisert under statiske betingelser på en presse ved 180°C under 90 bar i 12 minutter for å oppnå blokker med en tykkelse på 2 mm. De mekaniske egenskaper ble målt ved 23°C på prøvestykkene som ble fremstilt fra disse blokker.

5

Prøve	Modul 50 % MPa	Modul 100 % MPa	Modul 300 % MPa	Brudd- belastning MPa	Rivestyrke N/mm	Forlengelse ved brudd %
Kontroll 1 uten Pebax 1	1.0	1.3	3.7	12.4	28.7	742
Eksempel 1	1.3	1.8	4.9	13.1	31.8	726
Eksempel 2	1.8	2.4	5.5	14.8	38.4	733

Tabell 1: Egenskaper for HNBR, modifisert med Pebax 1.

10 Eksempel 3

90 % XNBR-gummi og 10 % polyamidblokk-eter 1 blandes i 7 til 8 minutter ved 165°C i en Brabender-blander. Den modifiserte gummi formuleres så ved 30°C på en valsemølle i henhold til følgende sammensetning i deler:

15	Zetpol 2000	110
	Pebax 1	11.1
	Kalsinert kaolin	30
	Silan A187	1
	PEG 4000	1
20	Stearinsyre	0.55
	Sinkoksyd	3.33
	Perkadox 1440	0.83
	TiO ₂	5.

Eksempel 4

Fremstillingen gjennomføres på samme måte som i eksempel 3, 20 % Pebax 1 innarbeides i XNBR i det første trinn og sammensetningen nede følges for det andre formuleringstrinn:

5	Zetpol 2000	110
	Pebax 1	25
	Kalsinert kaolin	30
	Silan A187	1
	PEG 4000	1
10	Stearinsyre	0.65
	Sinkoksyd	3.75
	Perkadox 1440	0.94
	TiO ₂	5.

- 15 Blandingene ifølge eksemplene 3 og 4 såvel som en kontroll-blanding som ikke inneholder Pebax 1, ble vulkanisert under statiske betingelser på en presse ved 180°C under 90 bar i 12 minutter for å oppnå blokker med en tykkelse på 2 mm. De mekaniske egenskaper ble målt ved 23°C og -35°C på prøvestykker fremstilt fra disse blokker.

Prøve	Modul 50 % MPa	Modul 100 % MPa	Modul 300 % MPa	Brudd- belastning MPa	Rivestyrke N/mm	Forlengelse ved brudd, % ved -35°C	Forlengelse ved brudd, % ved 23°C
Kontroll 1 uten Pebax 1	1.8	2.9	3.7	14.5	33.8	25	492
Eksempel 1	2.1	3.4	4.9	13.8	34.2	34	428
Eksempel 2	2.8	4.2	10.6	15.7	38.3	64	498

20

Tabell 2: Egenskaper for XNBR, modifisert med Pebax 1.

Eksempel 5

- 25 Formuleringen i dette eksempel ble fremstilt direkte på en valsemølle i henhold til den følgende sammensetning i deler, tilsvarende et innhold på 95 % HNBR pr. 5 % Pebax 2:

30	Zetpol 2000	100
	Pebax 1	5.5
	Kalsinert kaolin	30
	Silan A187	1

	PEG 4000	1
	Naugard 445	2
	Stearinsyre	0.5
	Sinkoksyd	3
5	Perkadox 1440	6
	TiO ₂	5.

Eksempel 6

Fremstillingen gjennomføres på samme måte som i eksempel 5, sammensetningen nedenfor (90
 10 % HNBR/10 % Pebax 2) følges:

	Zetpol 2000	100
	Pebax 1	11.1
	Kalsinert kaolin	30
15	Silan A187	1
	PEG 4000	1
	Naugard 445	2
	Stearinsyre	0.55
	Sinkoksyd	3.3
20	Perkadox 1440	6.7
	TiO ₂	5.

Eksempel 7

25 Fremstillingen gjennomføres på samme måte som i eksempel 5, sammensetningen nedenfor (80
 % HNBR/20 % Pebax 2) følges:

	Zetpol 2000	100
	Pebax 1	25
30	Kalsinert kaolin	30
	Silan A187	1
	PEG 4000	1
	Naugard 445	2
	Stearinsyre	0.65
35	Sinkoksyd	3.75
	Perkadox 1440	7.5
	TiO ₂	5.

Økningen i råstyrken og opptredenen av bearbeidingshjelpemiddel ble demonstrert med henblikk på formuleringene i eksemplene 5, 6 og 7 ved hjelp av modulmålinger ved små forlengelser før vulkanisering.

5

Prøve	Modul 50 % MPa	Modul 100 % MPa	Modul 300 % MPa
Kontroll 3 uten Pebax 2	0.82	0.85	1.06
Eksempel 5	0.89	0.87	0.90
Eksempel 6	1.13	1.21	1.58
Eksempel 7	2.43	2.84	3.03

Tabell 3: Råegenskaper for HNBR modifisert med Pebax 2.

Blandingene i eksemplene 5, 6 og 7 såvel som en kontroll-blanding som ikke inneholder Pebax 1, ble vulkanisert under statiske betingelser på en presse ved 180°C under 90 bar i 12 minutter for å oppnå blokker med en tykkelse på 2 mm. De mekaniske egenskaper ble målt ved 23°C på prøvestykkene som ble fremstilt fra disse blokker.

10

Prøve	Modul 50 % MPa	Modul 100 % MPa	Modul 300 % MPa	Brudd- belastning MPa	Forlengelse ved brudd %	Shore A- hårdhet	CS 22 t, 100°C
Kontroll 3 uten Pebax 2	1.06	1.32	3.63	12.92	641	56	32
Eksempel 5	2.21	1.64	5.85	12.55	592	60	31.5
Eksempel 6	1.47	2.09	7.16	14.23	541	65	30.5
Eksempel 7	2.35	3.41	9.53	13.90	442	75	32

Tabell 4: Egenskaper for HNBR, modifisert med Pebax 2.

15

Eksempel 8

Formuleringen i dette eksempel ble fremstilt direkte på et valsemølle i henhold til følgende sammensetning i deler, noe som tilsvarer 95 % XNBR pr. 5 % Pebax 2:

5	XNBR PX7439	110
	Pebax 2	5.5
	Kalsinert kaolin	20
	Silan A187	1
	PEG 4000	1
10	Naugard 445	2
	Stearinsyre	0.5
	Sinkoksyd	3
	Perkadox 1440	0.8
	TiO ₂	5.

15

Eksempel 9

Fremstillingen gjennomføres på samme måte som i eksempel 8 idet man følger sammensetningen nedenfor (90 % XNBR pr. 10 % Pebax 2):

20	XNBR PX7439	110
	Pebax 2	11.1
	Kalsinert kaolin	20
	Silan A187	1
	PEG 4000	1
25	Naugard 445	2
	Stearinsyre	0.5
	Sinkoksyd	3.3
	Perkadox 1440	0.83
	TiO ₂	5.

30

Eksempel 10

Fremstillingen gjennomføres på samme måte som i eksempel 8 idet man følger sammensetningen nedenfor (80 % XNBR pr. 20 % Pebax 2):

	XNBR PX7439	110
	Pebax 2	25
	Kalsinert kaolin	20
	Silan A187	1
5	PEG 4000	1
	Naugard 445	2
	Stearinsyre	0.65
	Sinkoksyd	3.75
	Perkadox 1440	0.94
10	TiO ₂	5.

Blandingene i eksemplene 5, 6 og 7 såvel som en kontroll-blanding som ikke inneholder Pebax 1, ble vulkanisert under statiske betingelser på en presse ved 180°C under 90 bar i 12 minutter for å oppnå blokker med en tykkelse på 2 mm. De mekaniske egenskaper ble målt ved 23°C på prøvestykkene som ble fremstilt fra disse blokker.

Prøve	Modul 50 % MPa	Modul 100 % MPa	Modul 300 % MPa	Brudd- belastning MPa	Forlengelse ved brudd %	Shore A- hårdhet	CS 22 t, 100°C
Kontroll 4 uten Pebax 2	1.08	1.51	4.36	11.51	611	65	27.5
Eksempel 8	1.33	1.99	6.00	12.74	566	68	30
Eksempel 9	1.77	2.84	8.30	15.05	534	70	34
Eksempel 10	2.85	4.63	10.87	17.58	492	75	36

Tabell 5: Egenskaper for XNBR, modifisert med Pebax 2.

20 Eksempel 11

Formuleringen i dette eksempel ble fremstilt direkte på et valsemølle i henhold til følgende sammensetning i deler, noe som tilsvarer 95 % ECOT pr. 5 % Pebax 2:

	HYDRIN T70X1	100
25	Pebax 2	5.5
	Kalsinert kaolin	30
	Silan A187	1
	PEG 4000	1
	Naugard 445	2

	Stearinsyre	1
	Maglite D	3
	Zisnet GF	1.2
	CaCO ₃	5
5	TiO ₂	5.

Eksempel 12

Fremstillingen gjennomføres på samme måte som i eksempel 11 idet man følger sammensetningen nedenfor (90 % ECOT pr. 10 % Pebax 2):

10	HYDRIN T70X1	100
	Pebax 2	11.1
	Kalsinert kaolin	30
	Silan A187	1
15	PEG 4000	1
	Naugard 445	2
	Stearinsyre	1
	Maglite D	3
	Zisnet F	1.5
20	CaCO ₃	5
	TiO ₂	5.

Eksempel 13

Fremstillingen gjennomføres på samme måte som i eksempel 11 idet man følger sammensetningen nedenfor (80 % ECOT pr. 20 % Pebax 2):

	HYDRIN T70X1	110
	Pebax 2	25
	Kalsinert kaolin	30
30	Silan A187	1
	PEG 4000	1
	Naugard 445	2
	Stearinsyre	1
	Maglite D	3
35	Zisnet F	1.7
	TiO ₂	5.

Blandingene i eksemplene 11, 12 og 13 såvel som en kontroll-blanding som ikke inneholder Pebax 1, ble vulkanisert under statiske betingelser på en presse ved 180°C under 90 bar i 12 minutter for å oppnå blokker med en tykkelse på 2 mm. De mekaniske egenskaper ble målt ved 23°C på prøvestykkene som ble fremstilt fra disse blokker.

5

Prøve	Modul 50 % MPa	Modul 100 % MPa	Modul 300 % MPa	Brudd- belastning MPa	Forlengelse ved brudd %	Shore A- hårdhet	CS 22 t, 100°C
Kontroll 5 uten Pebax 2	0.89	1.50	4.97	5.74	337	49	8
Eksempel 11	1.23	2.29	-	5.54	225	57	13
Eksempel 12	2.00	3.80	-	6.59	183	65	23
Eksempel 13	3.05	5.27	-	7.62	166	77	32.5

Tabell 6: Egenskaper for ECOT, modifisert med Pebax 2.

Eksempel 14

10 XNBR formuleres på valser i henhold til følgende sammensetning i deler:

	XNBR PX7439	110
	CaCO ₃	30
	PEG 4000	3
15	Naugard 445	2
	Stearinsyre	0.5
	Zinkoksyd	3.

88.7 % av den formulerte XNBR og 10 % Pebax 3 blandes i 7 til 8 minutter ved 200°C i en
20 Brabender-blander. Avkjølingen gjennomføres og 1,3 % Peroxymon F40 tilsettes på valser.

Eksempel 15

78,9 % XNBR, formulert ifølge eksempel 14 og 20 % Pebax 3 blandes i 7 til 8 minutter ved
200°C i en Brabender-blander. Avkjølingen gjennomføres og 1,1 % Peroxymon F40 tilsettes på
25 valser.

Eksempel 16

69 % XNBR, formulert ifølge eksempel 14 og 30 % Pebax 3 blandes i 7 til 8 minutter ved 200°C
i en Brabender-blander. Avkjølingen gjennomføres og 1 % Peroxymon F40 tilsettes på valser.

Blandingene i eksemplene 14, 15 og 16 såvel som en kontroll-blanding som ikke inneholder Pebax 3, ble vulkanisert under statiske betingelser på en presse ved 180°C under 90 bar i 12 minutter for å oppnå blokker med en tykkelse på 2 mm. De mekaniske egenskaper ble målt ved 23°C på prøvestykkene som ble fremstilt fra disse blokker.

5

Prøve	Modul 50 % MPa	Modul 100 % MPa	Modul 300 % MPa	Brudd- belastning MPa	Forlengelse ved brudd %	Rivestyrke N/mm	Shore A- hårdhet	CS 22 t, 100°C
Kontroll 6 uten Pebax 3	1.04	1.46	3.14	12.10	500	21.6	53	10
Eksempel 14	1.75	2.63	6.81	14.60	450	30.2	60	18
Eksempel 15	2.58	4.36	7.82	19.90	430	42.4	66	26
Eksempel 16	4.03	6.66	17.10	22.10	390	53.8	74	34

Tabell 7: Egenskaper for XNBR, modifisert med Pebax 3.

Eksempel 17

- 10 89,7 % XNBR, formulert ifølge eksempel 14 og 10 % Pebax 4 blandes i 7 til 8 minutter ved 200°C i en Brabender-blander. Avkjølingen gjennomføres og 1,3 % Peroxymon F40 tilsettes på valser.

Eksempel 18

- 15 78,9 % XNBR, formulert ifølge eksempel 14 og 20 % Pebax 4 blandes i 7 til 8 minutter ved 200°C i en Brabender-blander. Avkjølingen gjennomføres og 1,1 % Peroxymon F40 tilsettes på valser.

Eksempel 19

- 20 69 % XNBR, formulert ifølge eksempel 14 og 30 % Pebax 4 blandes i 7 til 8 minutter ved 200°C i en Brabender-blander. Avkjølingen gjennomføres og 1 % Peroxymon F40 tilsettes på valser.

- 25 Blandingene i eksemplene 17, 18 og 19 såvel som en kontroll-blanding som ikke inneholder Pebax 4, ble vulkanisert under statiske betingelser på en presse ved 180°C under 90 bar i 12 minutter for å oppnå blokker med en tykkelse på 2 mm. De mekaniske egenskaper ble målt ved 23°C på prøvestykkene som ble fremstilt fra disse blokker.

Prøve	Modul 50 % MPa	Modul 100 % MPa	Modul 300 % MPa	Brudd- belastning MPa	Forlengelse ved brudd %	Rivestyrke N/mm	Shore A- hårdhet	CS 22 t, 100°C
Kontroll 6 uten Pebax 4	1.04	1.46	3.14	12.10	500	21.6	53	10
Eksempel 17	1.98	3.50	11.9	17.80	380	30.9	61	13
Eksempel 18	3.59	6.87	19.30	21.50	330	42.5	70	17
Eksempel 19	6.76	13.02	22.40	27.00	260	54.8	80	20

Tabell 8: Egenskaper for XNBR, modifisert med Pebax 4.

Eksempel 20

- 5 89,7 % XNBR, formulert ifølge eksempel 14 og 10 % PA11 blandes i 7 til 8 minutter ved 190°C i en Brabender-blander. Avkjølingen gjennomføres og 1,3 % Peroxymon F40 tilsettes på valser.

Eksempel 21

- 10 78,9 % XNBR, formulert ifølge eksempel 14 og 20 % PA11 blandes i 7 til 8 minutter ved 190°C i en Brabender-blander. Avkjølingen gjennomføres og 1,1 % Peroxymon F40 tilsettes på valser.

Eksempel 22

- 15 69 % XNBR, formulert ifølge eksempel 14 og 30 % PA11 blandes i 7 til 8 minutter ved 190°C i en Brabender-blander. Avkjølingen gjennomføres og 1 % Peroxymon F40 tilsettes på valser.

Blandingene i eksemplene 20, 21 og 22 såvel som en kontroll-blanding som ikke inneholder PA11, ble vulkanisert under statiske betingelser på en presse ved 180°C under 90 bar i 12 minutter for å oppnå blokker med en tykkelse på 2 mm. De mekaniske egenskaper ble målt ved 23°C på prøvestykkene som ble fremstilt fra disse blokker.

Prøve	Modul 50 % MPa	Modul 100 % MPa	Modul 300 % MPa	Brudd- belastning MPa	Forlengelse ved brudd %	Rive- styrke N/mm	Shore- A- hårdhet	CS 22 t, 100°C
Kontroll 6 uten PA11	1.04	1.46	3.14	12.10	500	21.6	53	10
Eksempel 20	2.08	3.39	10.1	17.1	410	35.0	63	14
Eksempel 21	4.57	7.74	18.90	21.60	340	47.0	77	18
Eksempel 22	13.33	22.2	-	27.60	150	54.8	88	34

Tabell 9: Egenskaper for XNBR, modifisert med PA11.

Eksempel 23

89,7 % XNBR, formulert ifølge eksempel 14 og 10 % PA12 blandes i 7 til 8 minutter ved 190°C i en Brabender-blander. Avkjølingen gjennomføres og 1,3 % Peroxymon F40 tilsettes på valser.

Eksempel 24

78,9 % XNBR, formulert ifølge eksempel 14 og 20 % PA12 blandes i 7 til 8 minutter ved 190°C i en Brabender-blander. Avkjølingen gjennomføres og 1,1 % Peroxymon F40 tilsettes på valser.

Eksempel 25

69 % XNBR, formulert ifølge eksempel 14 og 30 % PA12 blandes i 7 til 8 minutter ved 190°C i en Brabender-blander. Avkjølingen gjennomføres og 1 % Peroxymon F40 tilsettes på valser.

- 15 Blandingene i eksemplene 23, 24 og 25 såvel som en kontroll-blanding som ikke inneholder PA12, ble vulkanisert under statiske betingelser på en presse ved 180°C under 90 bar i 12 minutter for å oppnå blokker med en tykkelse på 2 mm. De mekaniske egenskaper ble målt ved 23°C på prøvestykkene som ble fremstilt fra disse blokker.

Prøve	Modul 50 % MPa	Modul 100 % MPa	Modul 300 % MPa	Brudd- belastning MPa	Forlengelse ved brudd %	Rivestyrke N/mm	Shore A- hårdhet	CS 22 t, 100°C
Kontroll 6 uten PA12	1.04	1.46	3.14	12.10	500	21.6	53	10
Eksempel 23	1.92	3.08	8.30	16.70	430	31.4	62	15
Eksempel 24	4.17	6.49	13.60	20.10	400	41.8	75	21
Eksempel 25	8.41	11.95	-	22.10	300	52.4	86	27

20 Tabell 10: Egenskaper for XNBR, modifisert med PA12.

De følgende eksempler gjennomføres for sammenligningens skyld. Således ble forskjellige nivåer av sot FEF N550 satt til XNBR-formuleringen i eksempel 14 for å sammenligne armeringsvirkningen for termoplasten med den til sot.

5

Eksempel 26

XNBR formuleres på valser i henhold til følgende sammensetning i deler:

	XNBR PX7439	110
	CaCO ₃	30
10	N550	10
	PEG 4000	3
	Naugard 4452	
	Stearinsyre	0.5
	Zinkoksyd	3
15	Peroxydon F40	2.

Eksempel 27

Man fremstiller den samme formulering som i eksempel 26 og innfører 20 deler FEF N550-sot istedet for 10 deler.

20

Eksempel 28

Man fremstiller den samme formulering som i eksempel 26 og innfører 30 deler FEF N550-sot istedet for 10 deler.

- 25 Blandingene i eksemplene 26, 27 og 28 såvel som en kontroll-blanding som ikke inneholder Pebax 4, ble vulkanisert under statiske betingelser på en presse ved 180°C under 90 bar i 12 minutter for å oppnå blokker med en tykkelse på 2 mm. De mekaniske egenskaper ble målt ved 23°C på prøvestykkene som ble fremstilt fra disse blokker.

Prøve	Modul 50 % MPa	Modul 100 % MPa	Modul 300 % MPa	Rivestyrke N/mm	Shore A- hårdhet
Kontroll 6 uten sot	1.04	1.46	3.14	21.6	53
Eksempel 26	1.71	2.58	7.61	29.1	62
Eksempel 27	2.14	3.42	11.70	33.0	67
Eksempel 28	3.00	5.14	18.19	28.1	72

Tabell 11: Egenskaper for XNBR, armert med FEF N550 sot.

30

DYNAMISKE EGENSKAPER

I denne del ble det gjort forsøk på å sammenligne dynamiske egenskaper for XNBR-blandingene, armert med Pebax 3 og fremstilt i eksemplene 14, 15 og 16, med de dynamiske egenskaper for XNBR-blandingene som er armert med forskjellige mengder av sot og fremstilt i henhold til
5 eksemplene 26, 27 og 28.

For disse eksempler er mengdene av armering (se tabellene 7 og 11) og hardhetene ekvivalent for blandingene inneholdende termoplast som fyllstoff og de som inneholder sot som fyllstoff.

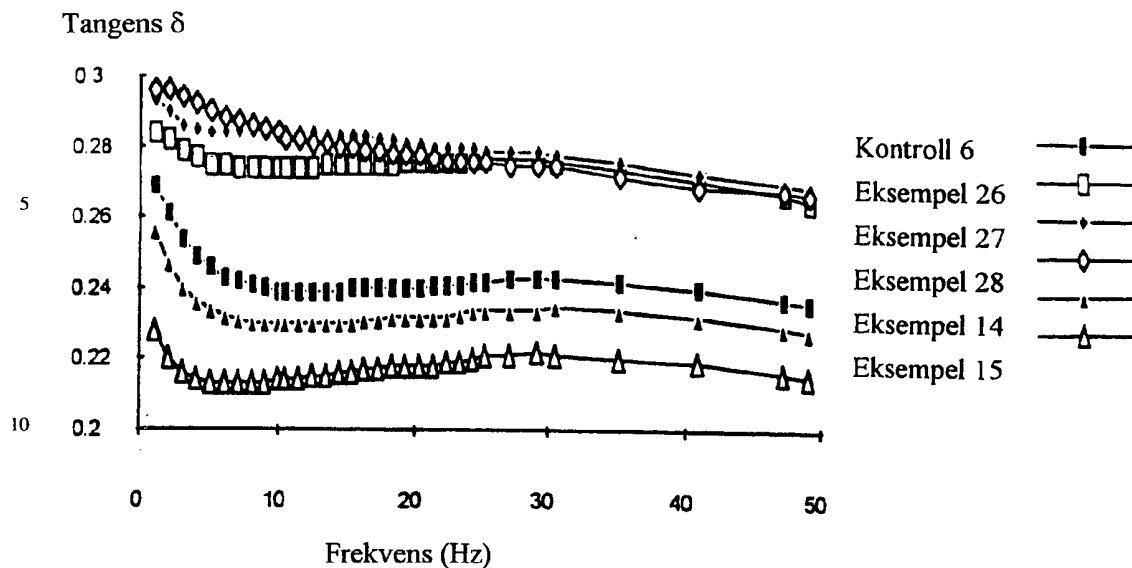
- 10 I en første prøve ble de utviklede hysteresse-områder sammenlignet mellom blandinger inneholdende sot som fyllstoff og gummier som var armert med Pebax 3 under et strekkforsøk som gikk opp til 90 % deformasjon for prøvestykkene (130 mm x 2 mm).

Blandinger inneholdende sot		Blandinger med Pebax 3	
Prøve	% Hystérèse ¹	Prøve	% Hystérèse ¹
Eksempel 26	35	Eksempel 14	26
Eksempel 27	38	Eksempel 15	28
Eksempel 28	42	Eksempel 16	29

- 15 Tabell 12: Komparative hystérèseverdier for blandinger inneholdende sot som fyllstoff og gummier som er modifisert med termoplaster.

¹ I alle prøver ble hystérèseverdiene målt etter 5 deformasjonscykler.

- 20 En andre sammenligningsprøve mellom de samme blandinger ble gjennomført i henhold til NFT standard 46.045. Sylindriske segmenter (d = 17.8 mm, h = 25 mm) ble underkastet en kompresiv dynamisk belastning (kompresjon 250 N, deformasjon med en amplitude på 1 mm, frekvens-scanning fra 0 til 50 Hz). Endringen i tangens δ , kalt tapsefaktor, ble observert som en funksjon av frekvensen og en stor økning i tangens δ for blandingen som var modifisert med termoplast ble
25 observert, noe som er karakteristisk for svakere indre oppvarming.



Motstandsevne mot olje

Resistensen mot oljer måles i henhold til de prinsipper som er nedfelt i ASTM standard D 471 ved å senke prøver fra eksemplene 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 såvel som deres kontroll, i ASTM-olje 3 i 7 dager ved 100°C og ved å måle deres svelling i %.

Referanse	Sammensetning	% svelling
<u>Kontroll 3</u>	100 % HNBR	21
Eksempel 5	95 % HNBR/5 % Pebax 2	20
Eksempel 6	90 % HNBR/10 % Pebax 2	19
<u>Kontroll 4</u>	100 % XNBR	18
Eksempel 8	95 % XNBR/5 % Pebax 2	17.5
Eksempel 9	90 % XNBR/10 % Pebax 2	16
Eksempel 10	80 % XNBR/20 % Pebax 2	15
<u>Kontroll 5</u>	100 % ECOT	11
Eksempel 11	95 % ECOT/5 % Pebax 2	10.5
Eksempel 12	90 % ECOT/10 % Pebax 2	10
Eksempel 13	80 % ECOT/10 % Pebax 2	9

Tabell 13: Motstandsevne overfor oljer for de modifiserte gummier.

P a t e n t k r a v

1.

Vulkanisert blanding, omfattende:

- 5 (i) minst en funksjonalisert gummi valgt blant nitril butadien (NBR), hydrogenert nitril butadien (H-NBR), karboksylert nitril butadien (X-NBR) og epiklorhydrin gummier,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder

- 10 (ii) minst en termoplast i en mengde på minst 5 vektdeler pr. 100 vektdeler gummi, tilstrekkelig til å øke modul ved små forlengelser men slik at bruddbelastningen ikke reduseres med mer enn 10 %,

idet gummiene (i) danner matrisen hvori termoplasten (ii) er dispergert i form av noduler.

15 2.

Blanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden termoplast er 5-50 vektdeler pr. 100 deler ikke formulert gummi.

3.

- 20 Blanding ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at termoplasten er valgt blant blokkpolyamider og polymerer med polyamidblokker og polyeterblokker.

4.

- 25 Blanding ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyamid er valgt blant polyamid 11 og polyamid 12.

5.

- 30 Blandinger ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeren med polyamidblokker og polyeterblokker er valgt blant polymerer med polyamid 12-blokker og polytetrametylenglukol (PTMG) blokker og polymerer med polyamid 6-blokker og polytetrametylenglukol (PTMG) blokker.

6.

- 35 Fremgangsmåte for fremstilling av blandinger ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at man innarbeider termoplasten i smeltet

tilstand i den ikke-vulkaniserte gummi inntil det oppnås en dispersjon i matrisen av gummi og at man derefter gjennomfører en statisk vulkanisering.