



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) № 159175

(51) Int. Cl. C 08 K 5/16, C 08 L 21/00

(21) Patentsoknad nr. 823232
(22) Inngivelsesdag 24.09.82
(24) Lopedag 24.09.82
(62) Avdelt/utskilt fra soknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 05.04.83
(44) Utlegningsdag 29.08.88

(71)(73) Soker/Patenthaver **RHONE POULENC CHIMIE DE BASE,**
25, Quai Paul Doumer,
F-92408 Courbevoie,
Frankrike.

(72) Oppfinner **JEAN MACHURAT, Neuville/Sur/Saone,**
JEAN-CLAUDE MORAWSKI, Chassieu,
GERARD SOULA, Meyzieu, Frankrike.

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

(30) Prioritet begjært 30.09.81, FR, nr. 8118381.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **GRENSEFLATETILSETNINGSMIDDEL FOR FORSTERKNING AV
POLYMERER, OG SPESIELT ELASTOMERER, SAMT ANVENDELSE
AV MIDLET.**

(57) Sammendrag

Nytt grenseflate-tilsetningsmiddel for forsterkning av
polymerer og spesielt elastomerer med uorganiske fyll-
stoffer.

Det nye tilsetningsmiddel er karakterisert ved at det er
oppnådd ved innvirkning av minst et polyamin på minst en
karboksylsyre.

(56) Anførte publikasjoner **Britisk (GB) patent nr. 1259759 (C08C 11/40),**
USA (US) patent nr. 4322336 (C08K 5/16), 4348311 (C08K 3/30).

Foreliggende oppfinnelse vedrører et grenseflatetilsetningsmiddel for forsterking av polymerer, og spesielt elastomerer, som er tilsatt uorganiske fyllstoffer, og det særegne ved grenseflatetilsetningsmidlet i henhold til oppfinnelsen er at tilsetningsmidlet er fremstilt ved innvirkning av minst et polyamin på minst én karboksylsyre, idet molforholdet polyamin/monokarboksylsyre er lavere enn 1.

De nye tilsetningsmidler egner seg særlig som forsterkende tilsetningsmiddel til syntetisk gummi og naturgummi, sammen med et silan når syntetisk gummi skal forsterkes.

Disse og andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Problemet med forsterkning av polymermaterialer med uorganiske fyllstoffer er komplisert og vanskelig. Man skal på den ene side gjennomføre en god dispersjon av fyllstoffet og på den annen side oppnå en god binding mellom dette fyllstoff og polymermaterialet. Videre skal forsterkningen gjennomføres på lønnsom måte uten å medføre sekundære ulemper ved håndtering, ved f.eks. giftvirkning. Dette forklarer hvorfor et stort antall løsninger er foreslått, spesifikke for et bestemt fyllstoff og en bestemt polymer, under hensyntagen til forskjellige faktorer som polymergrunnmassen, naturen av mulige kjemiske bindinger, og fyllstoffets overflatekjemi. Man anvender hyppig koblingsmidler og blandt disse kan nevnes gruppen av silaner og spesielt merkaptosilaner. Disse er beskrevet i litteraturen, spesielt i Rubber World for oktober 1979, sidene 53-58 eller i European Rubber Journal av mars 1979, sidene 37-46.

Uheldigvis motvirkes deres utvikling av to vesentlige ulemper, på den ene side deres pris som i det aktuelle valgtilfelle er meget høy i forhold til prisen for det aktuelle fyllstoff, og på den annen side deres lukt som hindrer deres bruk allerede når man praktisk overskrider 1% i forhold til polymeren.

159175

2

I US patentskrift 4.322.336 omhandles en ny fremgangsmåte for å øke blandbarheten av mykningsmidler og fyllstoffer i polymerer hvor man anvender tilsetningsmidler på basis av alkenylsukksinimider.

I US patentskrift 4.348.311 beskrives en fremgangsmåte som viser at det er mulig samtidig å anvende et silan og et produkt oppnådd i samsvar med det nevnte US patentskrift.

Ved denne metode oppnås et utmerket resultat som kan sammenlignes med anvendelse av silaner alene og hvor man anvender en mengde av de sistnevnte tilstrekkelig lav til at man i særlig grad unngår de ulemper som vanligvis opptrer.

Man vet at meget forsterkende utfelte silisiumdioksyder har den ulempe, i motsetning til såkalt "carbon black" at de til gummiblandinger gir en meget høy viskositet. Den vesentlig grunn til denne forhøyede viskositet er stivheten av det silisiumdioksyd-gitter som dannes i gummien (A. Voet og J.C. Morawski Rubber Chem. Technical 47, 4 1974, 765-777.

De arbeider som ligger til grunn for den foreliggende oppfinnelse har vist at for svekking av dette gitter må de gjensidige krefter mellom partiklene nedsettes.

Formålet for den foreliggende oppfinnelser er følgelig en generell innføring i gummiblandingen av et tilsetningsmiddel inneholdende minst et molekyl som på den ene side frembyr større affinitet overfor silisiumdioksyd enn de andre bestanddeler i gummiblandingen og på den annen side inneholder en organofil gruppe tilstrekkelig mobil for intim blanding med elastomerkjedene slik at en nedsettelse av kohesjonen av silisiumdioksyd-gitteret reduseres.

Et slikt tilsetningsmiddel benevnes i det følgende et "grenseflate-tilsetningsmiddel".

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således en anvendelse hvor et slikt grenseflate-tilsetningsmiddel innføres i gummi-blandinger, idet man overraskende har funnet at de resultater som oppnås ved tilsetning av et produkt fremstilt ved innvirkning av minst ett polyamin på minst én karboksylsyre, i de angitte mengder, tilsier at produktet fra denne reaksjon utgjør utmerkede grenseflate-tilsetningsmidler.

Blandt de karboksylsyrer som kan anvendes for fremstilling av de forskjellige tilsetningsmidler kan nevnes:

- naturlige fettsyrer som stearinsyre, oleinsyre, linol-syre, linolensyre, ricinolsyre,
- karboksylsyrer som butansyre, heksansyre, heptansyre, oktansyre, dekansyre, dodekansyre, tridekansyre, heksadekan-syre og syntetiske såkalte versatinsyrer.

Tilsetningsmidlene fremstilles på kjent måte ved kondensering av en av de nevnte karboksylsyrer eller en blanding av slike syrer med et polyamin i molart forhold polyamin/karboksylsyre lavere enn 1.

Når aminet som anvendes inneholder to aminogrupper tillater et molart forhold mellom 0,4 og 0,6 oppnåelse av blandinger inneholdende en hovedandel av bisamider, et molart forhold nærmere 1 og foretrukket mellom 0,7 og 0,95 tillater oppnåelse av blandinger inneholdende en hovedandel av monoamider. Når amidet inneholder 3 eller flere aminogrupper tillater et molart forhold lavere enn 0,4 oppnåelse av et trisamid eller et polyamid.

Gjennomføringen av kondenseringen av karboksylsyre med polyaminet som anvendes for fremstilling av tilsvarende amid gjennomføres ved en kjent metode ved temperatur mellom 80 og 200°C. Denne operasjon gjennomføres foretrukket ved en temperatur mellom 120 og 180°C og med et molart forhold lavere enn 1.

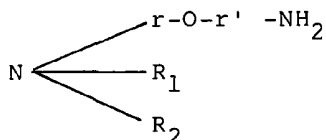
159175

4

Polyaminet velges fordelaktig fra gruppen bestående av lineær eller forgrenet alkylenradikaler som inneholder 2-12 karbon-atomer, idet de nevnte polyalkylenaminer eventuelt er substituert på nitrogenet med et eller flere hydroksyalkyl- eller aminoalkyl-radikaler.

II - Polyoksaalkylenaminer hvor oksaalkylen-radikalene er lineære eller forgrenet og inneholder 2-3 karbonatomer.

III - tertiære aminoalkylaminer med den generelle formel:



hvor i r representerer etylen eller propylen

r' representerer trimetylen eller propylen

R₁ representerer -r-O-r'-NH₂
eller -r'-NH₂

R₂ representerer -r-O-r'-NH₂,
-r'NH₂ eller C₂ - C₄-alkyl eller fenyl

I - Som eksempler på ikke-substituerte polyalkylenaminer kan nevnes:

- metylenaminer som trimetylenamin, tetrametylendiamin, pentametyldiamin, heksametyldiamin, heptametylendiamin, oktametylendiamin, nonametylendiamin, dekametylendiamin, ditrimetyltriamin, diheksametyltriamin,

- etylenaminer som etylendiamin, dietylentriamin, trietylen-tetraamin, tetraetylenpentamin, pentaetylenheksamin,

- propylenaminer som propylendiamin, dipropylentriamin, tripropylentetramin,

- etc.

- Deres sykliske homologer av typen aminoalkylpiperaziner

som 1,4 bis(2-aminoetyl)piperazin, som 1,4 bis(4-amino-butyl)piperazin.

Etylenpolyaminene er spesielt nyttige. De er beskrevet tilstrekkelig detaljert under avsnittet "Diamines and Higher Amines" i "Encyclopedia of Chemical Technology, annen utgave, Kirk et Othmer, Volum 7, sidene 27-39, Interscience Publishers, New York (1965). De kan anvendes alene eller i blanding med hverandre eller med deres sykliske homologer.

Som eksempler på polyalkylenaminer substituert på nitrogenet med en eller flere hydroksyalkylgrupper kan nevnes dem hvor hydroksyalkyl-gruppen eller -gruppene inneholder mindre enn 8 karbonatomer som f.eks. :

N-(2-hydroksyetyl)-etylendiamin, N,N-bis(2-hydroksyetyl)etylendiamin, mono-hydroksypropyldietylentriamin, di-hydroksypropyltetraetylenpentamin, N-(3-hydroksypropyl)tetrametylendiamin, etc.

Som eksempler på polyalkylenaminer substituert på nitrogenet med en eller flere aminoalkyl-grupper kan nevnes dem hvor aminoalkyl-gruppen eller -gruppene inneholder mindre enn 4 karbonatomer som f.eks.:

tris(2-aminoetyl)amin, N(2-aminoetyl)tetraetylenpentaminene, N,N,N' tris(3-aminopropyl)etylendiamin, N,N,N,N' tetrakis(3-aminopropyl)etylendiamin, N(3-aminetyl)trimetyldiamin.

II - Som eksempler på polyoksaalkylenaminer kan nevnes:

- 1,10-diamino-4,7 dioksadekan,
 - 1,13 diamin-trioksa4,7,10 tridekan,
 - 1,8-diamin 3,6-dioksa 1,5,8 metyloktan
 - 1,2,3, tris(2-amino-2-metyl-etoksy)propan
- etc.

Andre eksempel på polyoksaalkylenaminer som kan anvendes er

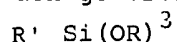
beskrevet i det franske patentskrift 1.547.228.

III - Som eksempler på tertiære aminoalkylaminer som kan anvendes kan nevnes dem som er beskrevet i den franske patentansøking 75.39690 publisert under nr. 2.307.795 og spesielt:

- tris(3-oksa-6-aminoheksyl)amin
- N etyl bis (3-oksa-6-aminoheksyl)amin

Tilsetningsmidlene kan anvendes samtidig med silaner, og ved oppfinnelsen erstattes fordelaktig silanene delvis med grenseflate-tilsetningsmidlene og man iakttar da en merkbar synergivirkning spesielt i tilfellet med syntetisk gummi.

De silaner som eventuelt medianvendes ved oppfinnelsen tilsvarende den generelle formel



hvor R' er en reaktiv organisk gruppe som merkapto, azo, etc., generelt tilknyttet over en kort alkylenkjede til silisiumatomet, og

OR er en hydrolyserbar alkoksy-gruppe.

Silanene som eventuelt medianvendes ved oppfinnelsen er spesielt svovelholdigesilaner av typen:

gamma-merkaptopropyltrimetoksysilan eller bis-(3 trietoksy-silyl-propyl)-tetrasulfid.

Man kan imidlertid også anvende silaner hvor den reaktive gruppe er et karbamoylazoforamt.

Man kan videre som eksempel nevne følgende forbindelser:

- tetrasulfid av di(metylpropyldietoksysilan

- heksametylcyklotrisiltian
- polysulfid av etyltrietoksysilan
- monosulfid av di-metylpropyletoksysilan

Grænseflate-tilsetningsmidlene i samsvar med oppfinnelsen kan tilsettes enten i ren form eller i fortynnet form, det vil si forhåndsblandet med en absorberende bærer i mengdeforhold som tillater oppnåelse av et lett håndterbart produkt i form av pulver eller granuler. Vanligvis trenges minst 30 vektdele silisiumdioksyd for 70 vektdele aktivt produkt.

Fyllstoffene eller de forsterkende materialer som anvendes ved oppfinnelsen kan utgjøres av et naturlig eller syntetisk uorganisk fyllstoff. Mer spesielt kan ved den foreliggende oppfinnelse utfelte silisiumdioksyder anvendes.

Disse oppnås ved hjelp av forskjellige typer av metoder.

Ved en første type av metoder tilsettes et surgjørende middel, som karbondioksyd eller en mineralsyre til en vandig oppløsning av silikat og tilsetningen stanses etter at blandingen er blitt opalescerende og man anordner en modningstid før surgjøringen av blandingen gjenopptas, f.eks. metodene beskrevet i fransk patentskrift 2.208.950 og US-patentskrift 3.503.797.

Ved den annen type av metoder gjennomføres den første avbrytelse av syretilsetningen etter tidspunktet for tilsynkomsten av opalesensen, mellom denne og geldannelsen, som i det franske patentskrift 2.159.580.

Endelig foretas man ingen stans i syretilsetningen og gjennomfører en samtidig tilsetning av en oppløsning av alkalimetallsilikat og en syreoppløsning i en silikatoppløsning, som f.eks. i det franske patentskrift 1.352.254.

Det er klart at det eksisterer tallrike mulige varianter av disse metoder som tillater styring av egenskapene av silisiumdioksydene og den foregående forklaring er ikke begrensende med hensyn til fremstillingsmåten for de silisiumdioksyder som kan anvendes innenfor rammen av den foreliggende oppfinnelse.

Silisiumdioksydene kan anvendes alene eller i blanding med andre fyllstoffer og spesielt kan anvendes sammensetninger som for 100 vektdeler gummi og spesielt naturgummi inneholder 10 - 60 vektdeler silisiumdioksyd og 10 - 60 vektdeler carbon black og 1 - 10 vektdeler i forhold til silisiumdioksydet av et tilsetningsmiddel i samsvar med oppfinnelsen.

Polymermaterialene utgjøres spesielt av polymermaterialer som naturgummi eller syntetgummi, men kan også utgjøres av syntetiske polymerer som f.eks. polyamider og polyestere.

EKSEMPLER

De produkter som anvendes i de følgende eksempler er:

silan: gamma-merkaptopropyl-trimetoksysilan "A 189".

Produkt nr. 1

I en firehalskolbe på 2 liter utstyrt med mekanisk røreverk, termometer, dråpetrakt og en Dean-Stark-kjøler innføres i rekkefølge 356 g stearinsyre (1,25 mol) 125 ml xylen. Blandingen oppvarmes til tilbakeløp og deretter innføres 189 g tetraetylenpentamin (1 mol) i oppløsning i 125 ml xylen ved hjelp av dråpetrakten i løpet av 45 minutter. Reaksjonsvannet avdestilleres og fraskilles ved hjelp av Dean-Stark-opsatsen etterhvert som det dannes. Når alt vann er fjernet opprettholdes tilbakeløpet i 1 time hvor-etter det avkjøles til 100°C. Blandingen filtreres deretter over "Clarcel" og xylenet avdampes til 140°C under 3000 Pa. Det oppnås et produkt som er fast i kald tilstand og som hovedsakelig tilsvarer et alkylamid og likeledes et alkyl-

imidazolin (struktur bestemt ved hjelp av infrarød og RMN-analyse) og med elementæranalyse:

	Teoretisk (%)	Funnet (%)
Total-nitrogen	13,4	12,4
Syre-indeks	0	7 mg KOH/g

Produkt nr. 2 - kondensering av tetraetylenpentamin med linolsyre

I reaktoren innføres 200 ml xylen og 302,4 g tetraetylenpentamin (1,6 mol). Blandingen omrøres og oppvarmes til koking. Det tilsettes så i løpet av 1 time en oppløsning inneholdende 200 ml xylen og 5,59 g linolsyre (2 mol).

Vannet dannet under reaksjonsforløpet fjernes ved azeotropisk meddrivning. Etter avsluttet tilsetning avdestilleres xylen under redusert trykk (13.500 Pa). Det oppnådde produkt filtreres over "Clarcel" og analyseres og man bemerker ved infrarød-spektrografering at blandingen er sammensatt av amider og imidazoliner idet den kjemiske analyse er følgende:

Rest-syreindeks: 35,8 mg/KOH/g

Nitrogeninnhold: teoretisk: 15,49%

Målt: 12,80%

Produkt nr. 3 (I samsvar med fransk patentskrift 2.472.000)

I en 2 liters trehalskolbe utstyrt med mekanisk røreverk, dråpetrakt, termometer og en destillasjonsoppsats etterfulgt av en kondensator og en reseptor innføres 665 g tetrapropenylravsyreanhydrid (2,5 mol) som oppvarmes til 130°C.

Deretter innføres i løpet av 30 minutter 189 g tetraetylenpentamin (2 mol). Blandingen bringes til 160°C under 3350 Pa trykk. Etter at alt vann dannet under reaksjonsforløpet er avdestillert (3 timer) avkjøles blandingen.

Nitrogenanalysen er følgende:

Teoretisk = 14%

Maålt = 13,8%

Produkt nr. 4 - Kondensering av tetraetylenpentamin med oleinsyre

I reaktoren innføres 250 ml xylen og 706,5 g oleinsyre (2,5 mol). Blandingen omrøres og oppvarmes til koking. I løpet av 1 time tilsettes en oppløsning inneholdende 378 g tetraetylenpentamin (2 mol) og 250 ml xylen. Vannet dannet under reaksjonsforløpet fjernes ved azeotropisk medrivning. Ved avsluttet tilsetning avdestilleres xylen under redusert trykk (trykket = 13.500 Pa). Det oppnådde produkt filtreres over "Clarcel" og analyseres.

Nitrogeninnhold: teoretisk: 15,42%

Målt : 12,73%

Produkt nr.5 - Kondensering av tetraetylenpentamin med linolensyre

I reaktoren innføres 250 ml xylen og 378 g tetraetylenpentamin (2 mol). Blandingen omrøres og oppvarmes til koking. Deretter tilsettes i løpet av 1 time en oppløsning inneholdende 250 ml xylen og 695,5 g linolensyre (2,5 mol). Det vann som dannes under reaksjonsforløpet fjernes ved azeotropisk medrivning. Ved avsluttet tilsetning avdampes xylenet under redusert trykk (17.200 Pa). Det oppnådde produkt filtreres over "Clarcel" og analyseres.

Som i de foregående eksempler bemerkes ved infrarød-spektralanalyse at blandingen består av amider og imidazoliner.

Den kjemiske analyse er følgende:

Rest-syreindeks : 5,5 mg KOH/g

Nitrogeninnhold: teoretisk: 15,56%

Målt : 12,80%

Produkt nr. 6 - Kondensering av tetraetylenpentamin med laurinsyre

I reaktoren innføres 300 ml xylen og 453,6 tetraetylenpentamin (2,4 mol). Blandingen omrøres og oppvarmes til koking. Deretter tilsettes i løpet av 2 timer en oppløsning inneholdende 250 ml xylen og 601 g laurinsyre (3 mol). Vannet dannet under reaksjonsforløpet fjernes ved azeotropisk medrivning. Etter avsluttet tilsetning avdestilleres xylen under redusert trykk (13.500 Pa). Det oppnådde produkt filtreres over "Clarcel" og analyseres. Som i de foregående eksempler bemerkes ved infrarød-spektralanalyse at blandingen er sammensatt av amider og imidazoliner.

Det kjemiske analyse er følgende:

Rest-syreindeks : 9,4 mg KOH/g
 Nitrogeninnhold: teoretisk: 18,835%
 Målt : 15,90%

Produkt nr. 7

I en 2 liters syrehalskolbe utstyrt med mekanisk røreverk, termometer, dråpetrakt og en Dean-Stark-opsats innføres i rekkefølge 900 g oljesyre (3,2 mol) og 350 g xylen. Blandingen omrøres og oppvarmes til koking. Deretter tilsettes i løpet av 1 time 350 g dietylentrifamin (3,2 mol) hvoretter temperaturen heves. Fra 145°C fjernes reaksjonsvannet. Temperaturen i blandingen opprettholdes ved 168°C i 3 timer hvoretter løsningsmidlet fjernes. Ureagert amin og xylen gjenvinnes deretter (ekstrahert aminmengde 69 g, fjernet vann 116 g).

Nitrogeninnhold : 6,1%

Silisiumdioksyd: - Glødetap < 12,5
 - pH (5g/100cc) 5
 - overflate BET m²/g 175

159175

12

- endelig partikkelstørrelse 20 μm
- overflate CTAB m^2/g 175

Overflate CTAB (ekstern overflate) ved absorpsjon av cetyltrimetyl-ammoniumbromid ved pH 9 er bestemt i henhold til metoden utviklet av Jay, Jansen og G. Raus i Rubber Chemistry and Technology 44 (1971), sidene 1287 - 1296.

For å vise betydningen av den foreliggende oppfinnelse ble det gjennomført forsøk med gummiblandinger under anvendelse av en intern blandeinnretning BANBURY på 1 liter med etterbehandling på en sylinder-valsemølle.

Følgende tester ble gjennomført:

Mekaniske, statiske og dynamiske tester

1^o) - MONSANTO-reometer (ASTM D 2084)

Måling av de reologiske egenskaper av blandinger under vulkanisering.

- minimalt kraftpar (C_m) : konsistensen av ikke-vulkanisert blanding ("rå" blanding) med forsøksstemperaturen.
- maksimalt kraftpar (C_m): konsistens av blandingen etter formetning.
- kraftpar: $C_M - C_m$ er relert til fornetningsgraden.
- modningstid: tid nødvendig for å rive opp fornetningen ved forsøksstemperaturen.
- indeks : relert til vulkaniseringshastigheten (optimal tid - modningstid

- Optimal tid: $X = \frac{(C_M - C_m) \times 90}{100} + C_m$

Kraftpar X Y minutter = optimal tid
(Ordinat) (abscisse)

Disse egenskaper er spesielt beskrevet i Encyclopedia of Polymer Science and Technology, bind 12, side 265 (Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc.)

2°) - statiske egenskaper

Disse måles etter standard:

a) - ASTM S 412-51 T

Bruddmotstand Pa

Forlengelse %

Modul Pa

b) - ASTM D 2240-75

Hårdhet

c) NF T 47-126

Rivstyrke kg/cm

d) - DIN 53516

Abrasjon (resistens 1 minutt)

3°) - dynamiske egenskaper

ASTM D 623-67

Goodrich Flexométre

Dette apparat tillater å underkaste et vulkanisat for vekselvise deformasjoner og bestemme dets tretthetsmotstand.

a) - statisk kompresjon (CS %): nedbøyning under konstant belastning

b) - permanent deformasjon (DP %): resterende prosentvis deformasjon etter forsøket

c) - dynamisk kompresjon (CD %): % deformasjon under forsøket.

CDC : dynamisk kompresjon ved begynnelsen av forsøket
 CDF : dynamisk kompresjon ved avsluttet forsøk
 $\Delta CD = CDF - CDC$ utvikling av den dynamiske kompresjon
 relert til motstanden mot tretthet.

d) - ΔT_{base} : ΔT . mellom temperaturen ved overflaten av
 prøve-stykket (ved dets bunn) og temperaturen i prøve-
 rommet.

e) - ΔT_{indre} : ΔT . mellom temperaturen i det indre av
 prøvestykket og temperaturen i prøvekammeret.

f) - forsøksbetingelser:

belastning 10,88 kg, nedbøyning 22,2%, sekvens 21,4 Hz
 Prøvekammertemperatur = 50°C

I dette eksempel gjennomføres en rekke forsøk under anvendelse
 av følgende blanding:

EKSEMPEL 1

Man gjennomfører en rekke forsøk under anvendelse av følgende
 blanding med vektdeler:

- butadien-styren-kopolymer (SBR 1500)	100
- aromatisk olje (DUTREX V10)	20
- sinkoksyd	4,00
- stearinsyre	1,50
- N-isopropyl-N-fenyl-N'-fenyl-p-fenylen-diamid (antioksydasjonsmiddel "PERMANAX IPPD")	1,50
- N-(1-3-dimetyl.N'-butyl-fenyl-p-fenylen-diamin (antioksydasjonsmiddel "PERMANAX 6PPD")	1,50
- silisiumdioksyd	60,00
- polyetylen-glycol (PEG 4000)	2,40
- N-cykloheksyl-2-benzotiazyl.-sulfenamid("Vulcafor CBS")	3,60
- svovel	2,80

Tilsetningsmiddel ved forsøkene uttrykt som % i forhold til
 silisiumdioksyd.

GjennomføringBanbury:

- SBR
- silisiumdioksyd (90%) + Zno + antioksydasjonsmiddel + stearinsyre + PEG
- olje + silisiumdioksyd (10%) + tilsetningsmiddel (hvis dette tilsettes)
- avsluttet blanding 120°C
- kalandrering på åpen blander

Åpen blander:

- Blanding + svovel + akselerator
- møllebehandling
- utløp
- strekking til bane

Resultater

Disse er gjengitt i tabellene I - III

Det bemerkes:

- i tabell I (Monsanto-reometer) av produktet i samsvar med oppfinnelsen alene eller i kombinasjon med silan, aktiverer vulkaniseringen og nedsetter viskositeten av blandingen.
- i tabell II, anvendt alene, endres ikke produktet i samsvar med oppfinnelsen seg særlig med hensyn til de statiske egenskaper av vulkanisatet. Rivstyrken bedres imidlertid betraktelig.

Anvendt i kombinasjon med silan i forholdet 3% av produktet nr. 1, medfører 1% silan spesielle forbedringer lignende dem som oppnås med 3% silan (bortsett fra abrasjonsmotstanden. Rivstyrken blir blandt annet meget forbedret med produkt nr. 1 kombinert med silan i tabell III, anvendt alene, og produkt nr. 1 modifierer ikke egenskapene av vulkanisatet. I motsetning til dette, ved kombinasjon med 1% silan oppnås ekvivalente resultater med dem som registreres med 3% silan alene. Dette fører likeledes til en

lavere oppvarming.

EKSEMPEL 2

Man gjennomfører en rekke forsøk under anvendelse av en blanding med en naturgummi (SMR 5L) med følgende sammensetning:

- SMR 5 L	100,00
- olje "DUTREX"V.10	20,00
- stearinsyre	1,50
- ZnO	4,00
- antioksydasjonsmiddel IPPD	1,50
- antioksydasjonsmiddel 6PPD	1,50
- "VULCAFOR CBS	1,50
- silisiumdioksyd	60,00
- PEG 4000	3,00
- svovel	2,80

- tilsetningsmiddel ved forsøkene uttrykt som % i forhold til silisiumdioksyd.

Gjennomføring

Banbury:

- SMR 5 L
- silisiumdioksyd (90%) + ZnO + antioksydasjonsmiddel + stearinsyre + PEG
- olje + silisiumdioksyd (10%) + tilsetningsmiddel hvis dette anvendes
- avsluttet blanding 120°C
- kalandring på åpen blander

Åpen blander:

- blanding til svovel + akselerator
- blanding
- utløp
- trekking til bane

Resultatera) - Monsanto reometer 150°C (tabell IV)

Vulkaniseringen akselereres med tilsetningsmidlet anvendt alene eller i kombinasjon med silan.

b) - statiske egenskaper (tabell V)

Anvendt alene forbedrer de to tilsetningsmidler modul 300% og rivstyrken.

I kombinasjon med 1% silan fører tilsetningsmidlet til ekvivalente egenskaper som oppnådd med 3% silan alene.

c) - dynamiske egenskaper (GOODRICH: tabell 6)

Anvendt alene tillater produktet forbedring av elle viktige dynamiske egenskaper: CD, T. indre og bunn, permanent deformasjon.

Nedsettelsen av indre oppvarming er meget tydelig.

EKSEMPEL 3

Det gjennomføres en ytterligere forsøksrekke med en naturgummi under anvendelse av en blanding med følgende sammensetning:

SMR 5 L (NR)	100,00
Stearinsyre	1,50
"DUTREX V.10"	20,00
Sinkoksyd	4,00
Antioksydasjonsmiddel IPPD	1,50
Antioksydasjonsmiddel 6PPD	1,50
Akselerator "VULCAFOR CBS"	2,20
PEG 4000	1,60
Silisiumdioksyd	40,00
Carbon black N.347	20,00
Svovel	2,50
Tilsetningsmiddel (1)	2,00

(1) - 5% i forhold til silisiumdioksyd.

TABELL I

For- søk	Tilsetnings- middel	Produkt i sam- svær med oppf. A 189	CM	Δ C.	T.90	T + 2	Indeks
1	0 % nr. 1	0 %	102	83	20,0	12,5	7,5
2	3 % nr. 1	0 %	99	87,5	15,75	8,25	7,5
3	0 % nr. 1	3 %	92	79	16,50	10,3	6,2
4	1 % nr. 1	3 %	96	85	12,75	6,75	6,0

TABELL II

Tilsetningsmiddel		Statiske egenskaper av vulkanisatet									
For- søk	Silan	nr.	Produkt i. samsvar med oppfinnel. A	Hårdhet shore A	Modul 100 % M. Pa	Modul 300 % M. Pa	Brudd- motstand M. Pa	For- lengdelse kg/cm	Riv- styrke kg/cm	Abrasjon DIN (tap .)	Densi- tet
1	0 %	nr.1	0 %	66	2,0	5,1	13,5	441	22	225	1,19
2	3 %	nr.1	0 %	70	4,1	13,4	14,9	337	11	141	1,19
3	0 %	nr.1	3 %	66	1,8	5,1	14,5	467	30	234	1,19
4	1 %	nr.1	3 %	68	3,3	13,9	17,2	352	35	162	1,19

TABELL III

		Tilsetningsmiddel : Dynamiske egenskaper av vulkanisatet/ Goodrich Flexometer									
For- søk	Silan A 189	Produkt i samsvar med oppfinnels. nr.	C.S. %	CDO %	CDF %	Δ CD %	Δ T. Bunn °C	Δ T. Indre °C	DP %		
1	0 %	nr.1 : 0 %	10,6	6,7	8,55	1,85	33	115,5	5,45		
2	3 %	nr.1 : 0 %	10,0	2,4	2,7	0,3	28	91,5	2,3		
3	0 %	nr.1 : 3 %	10,4	6,6	10,7	4,1	33	117,0	5,8		
4	1 %	nr.1 : 3 %	10,9	3,2	3,2	0	25	82	2,8		

TABELL IV

For- søk	Tilsetningsmiddel	Silan	Produkt i sam- svær med oppf.	CM	Cm	∠ C.	T.90	T + 2	Indeks
5	0 %	-	-	83,5	19,0	64,5	20,5	10,5	10,0
6	3 %	-	-	70,0	14,5	55,5	10,5	3,25	7,25
7	0 %	nr.2	3 %	84,5	21,0	63,5	16,0	6,50	9,50
8	1 %	nr.2	3 %	72,0	17,0	55,0	13,75	4,00	9,75
9	0 %	nr.1	3 %	83,0	19,0	64,0	15,30	6,30	9,00
10	1 %	nr.1	3 %	76,5	16,0	60,5	12,20	3,75	8,50

TABELL V

Tilsetningsmiddel		Statistiske egenskaper av vulkanisat									
For- søk	Silan A 189	Produkt i samsvar med Opprinne- nr. %	Shore A	Modul. 100 % M.Pa	Modul. 300 % M.Pa	Brudd- motstand M.Pa	Føl- følgelse %	Riv- styrke kg/cm	Abrasjon DIN (tap)	densi- tet	
5	0 %	-	65	1,6	3,6	20,4	713	58	279	1,17	
6	3 %	-	65	2,4	6,7	24,1	653	54	171	1,17	
7	0 %	nr. 2 : 3 %	69	1,8	4,3	21,6	-	64	244	1,17	
8	1 %	nr. 2 : 3 %	68	2,2	6,7	24,7	-	66	224	1,17	
9	0 %	nr. 1 : 3 %	66	1,6	5,0	18,4	543	62	305	1,17	
10	1 %	nr. 1 : 3 %	67	2,7	10,1	23,3	515	71	203	1,17	

TABELL VI

Tilsetningsmiddel		Dynamiske egenskaper av vulkanisatet - Goodrich Flexometer									
For- søk	Silan A 189	Produkt i samsvar med oppfinnelsen: nr. : %	C.S. %	CDG %	CBF %	Δ CD %	Δ T. bunn °C	Δ T. indre °C	DP %		
5	0 %	-	10,0	14,0	37,0	23,0	57,5	144	25		
6	3 %	-	12,6	8,9	11,4	2,5	19,5	79,0	5,75		
7	0 %	nn. 2	9,6	7,6	28,2	20,6	44	134	17,5		
8	1 %	nr. 2	11,0	9,25	14,45	5,2	21,5	83,0	6,65		
9	0 %	nn. 1	13,4	12,8	27,0	14,2	36	110	16,5		
10	1 %	nr. 1	12,5	8,2	12,9	4,7	20,5	80,5	5,75		

159175

GjennomføringBanbury: første gang

- gummi + antioksydasjonsmiddel
- fyllstoff (silisiumdioksyd + carbon black)
- virkningsmiddel + stearinsyre + PEG 4000 + tilsetningsmiddel
- avslutning av møllebehandling

Banbury: annen gang (etter 24 timer)

- blanding
- akselerator + svovel + ZnO
- avslutning av møllebehandling

Åpen mølle (temperatur 70/80°C)

- homogenisering av blanding og trekning til bane

EKSEMPEL 4

Man gjennomfører en rekke forsøk under anvendelse av en blanding med følgende sammensetning uttrykt på vektandelbasis:

naturgummi SMR 5 L	100,00
Olje	15,00
Stearinsyre	1,50
Sinkoksyd	4,00
Antioksydasjonsmiddel IPPD	1,50
Antioksydasjonsmiddel 6PPD	1,50
"Vulcafor" CBS	4,00
Svovel	1,00
Carbon black	10,00
Silisiumdioksyd	50,00

Tilsetningsmiddel nr. 1: 0 til 7% aktivt produkt.

GjennomføringBanbury: første passering

- naturgummi + antioksydasjonsmiddel
- fyllstoff + carbon black + silisiumdioksyd (85%)
- olje + stearinsyre + tilsetningsmiddel + silisiumdioksyd 15%
- avslutning møllebehandling

Banbury: annen pasering

- blanding
- akselerator + svovel + ZnO
- avsluttet møllebehandling.

Forsøk med Monant Reometer til 150°C

TABELL VII

Forsøk	Tilsetningsmiddel nr.	C M	C m	ΔC	T. 90	T + 2	Indeks
11	-	75	17	58	12'15"	5'35"	6'40"
12	3	71	14	57	11'10"	4'50"	6'20"
13	4	77	16,5	60,5	9'50"	4'15"	5'35"
14	5	71,5	13,5	58	10'15"	4'15"	6'00"
15	2	74	16,5	57,5	10'10"	4'10"	6'00"
16	1	72	16,5	55,5	9'10"	3'30"	5'40"
17	6	72,5	16	56,5	9'10"	3'30"	5'40"
18	7	73	16	57,0	8'45"	3'20"	5'25"

159175

26

Statistiske egenskaperTABELL VIII

Forsøk	Tilsetnings- middel p.p.	Δ Shore	Modul 300 % MPa	R.f. % MPa	Brudfor- førelse %	Riv- styrke kg/cm	Abrasjon DIN
I1	-	65	5,1	23,5	734	61	192
I2	3	65	5,5	23	660	60	171
I3	4	62	6,2	23,2	652	59	168
I4	5	64	6,3	22,6	630	54	176
I5	2	65	5,6	23,1	684	63	168
I6	1	63	5,6	23,6	668	63	164
I7	6	64	5,6	23,9	668	55	165
I8	7	66	6,1	23,1	636	62	165

Dynamiske egenskaper (Goodrich Flexometer)

TABELL IX

Forsøk	Tilsetnings- middel nr.	CS %	CDO %	CDF %	Δ CD %	Δ T.b °C	Δ T.c °C	DP %
I1	-	17,0	12,6	19,8	+ 7,2	30	94	8,05
I2	3	19,2	12,0	17,7	+ 5,7	23,5	84	5,20
I3	4	16,2	9,5	14,8	+ 5,3	24	84	5,25
I4	5	18,3	11,0	15,5	+ 4,5	23	80	4,9
I5	2	16,0	9,5	14,6	+ 5,1	22,5	80,5	5,05
I6	1	17,6	10,7	15,6	+ 4,9	21,5	75,5	5,85
I7	6	16,2	9,95	15,75	+ 5,8	22,5	79,5	5,85
I8	7	16,3	9,5	15,25	+ 5,75	23	77	5,55

Åpen mølle (temperatur 60°C)

- gjenopptatt blanding
- avsluttet passering
- trekking til banen

Resultatene er samlet i følgende tabeller.

ANALYSE AV RESULTATENEReometriske resultater

Alle blandinger inneholdende et grenseflate-tilsetningsmiddel har tendens hurtigere fiksering (T + 2) og vulkanisering (T.90) og da mye hurtigere enn blandingen.

Statiske egenskaper

Man iaktar at de forskjellige grenseflate-tilsetningsmidler som ble testet modifierer egenskapene mindre enn bruddmotstanden, modul eller rivmotstand. Enkelte registrerte endringer kan betraktes som marginal.

I motsetning hertil forbedres motstanden mot abrasjon systematisk 10 - 15%.

Alle blandinger inneholdende et grenseflate-tilsetningsmiddel for sine dynamiske egenskaper meget forbedret i forhold til sammenligningsblandingen nr. 11.

Den permanente deformasjon etter forsøket reduseres gjennomsnittlig fra 8 - 5%. Den indre oppvarming nedsettes på en tydelig måte:

- ved bunnen omtrent 7°C (30-23°C)
- i det indre minst 10°C

Konklusjon

Det iaktas ingen negative virkninger av de forskjellige testede grenseflate-tilsetningsmidler.

- de statiske egenskaper som bruddmotstand, modul, og rivstyrke opprettholdes.
- motstanden mot abrasjon forbedres i alle tilfeller

- de dynamiske egenskaper og spesielt intern oppvarming forbedres alltid.

Den positive virkning av grenseflate-tilsetningsmidlet er således alltid tydelig.

Forsøk med Morsanto Reometer til 150°C

TABELL X

Forsøk	Tilsetnings- middel	CM	Cm	C	T.90	T + 2	Indeks
19	0	70	22	43	11mn 40s	5m 50s	4mn 50s
20	1	71	28	43	11mn 15s	5mn 20s	5mn 55s
21	3	67	22	45	8mn 45s	4mn 10s	4mn 35s
22	7	61,5	16,5	45	6mn 50s	3mn 15s	3mn 35s

Statistiske egenskaper av vulkanisatet

TABELL XI

Forsøk	tilsetnings- middel	Shore A	Modul 100 MPa	Modul 300 MPa	R/brudd MPa	Brudd- forlengelse %	Kg/cm	Abrasjon DIN mm ³
19	0	61	1,2	5,4	22,3	684	55	285
20	1	62	1,4	6,5	22,4	622	63	265
21	3	60	1,4	6,3	22,5	626	68	256
22	7	58	1,4	6,2	23,4	633	69	239

Dynamiske egenskaper (Goodrich Flexometer)

TABELL XII

Forsøk	tilsetnings- middel	C.S. %	COD %	CDF %	CF %	T.bunn°C	T.indre°C	DP %
19	0	22,4	17,6	35,0	+ 17,4	57,5	141	14,2
20	1	21,7	17,4	34,9	+ 17,4	56,5	129	14,2
21	3	21,8	15,4	19,9	+ 4,5	24,5	79	4,2
22	7	23,9	15,1	17,5	+ 2,4	19	67	3,35

FATENTKRAV

1. Grenseflatetilsetningsmiddel for forsterking av polymerer, og spesielt elastomerer, som er tilsatt uorganiske fyllstoffer,

karakterisert ved at tilsetningsmidlet er fremstilt ved innvirkning av minst ett polyamin på minst én karboksylsyre, idet molforholdet polyamin/monokarboksylsyre er lavere enn 1.

2. Tilsetningsmiddel som angitt i krav 1,

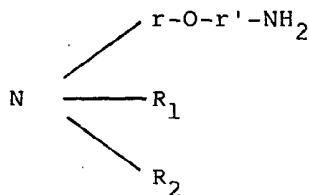
karakterisert ved at karboksylsyren er valgt fra gruppen bestående av stearinsyre, oleinsyre, linolsyre, linolensyre og ricinolsyre, eller fra gruppen bestående av butansyre, heksansyre, heptansyre, oktansyre, dekansyre, tridekansyre, heksadekansyre og syntetiske versatinsyrer.

3. Tilsetningsmiddel som angitt i krav 1 eller 2,

karakterisert ved at polyaminet er valgt fra gruppen bestående av polyalkylenaminer med lineære eller forgrenede alkylradikaler inneholdende 2-12 karbonatomer, eller fra gruppen bestående av polyoksaalkylenaminer med lineære eller forgrenede oksaalkylradikaler inneholdende 2-3 karbonatomer.

4. Tilsetningsmiddel som angitt i krav 1 - 3,

karakterisert ved at polyaminene er valgt fra gruppen bestående av tertiære aminoalkylerte aminer med generell formel:



159175

34

hvor r representerer etylen eller propylen

r' representerer trimetylen eller propylen

R_1 representerer radikalet $-r-O-r' -NH_2$

eller $-r' -NH_2$

R_2 representerer radikalet $-r-O-r' -NH_2$

eller $-r' -NH_2$, eller

- C_2-C_4 -alkyl eller fenyl.

5. Anvendelse av et tilsetningsmiddel som angitt i krav 1 - 4 enten for forsterkning av syntetisk gummi sammen med et silan med formel $R' Si(OR)_3$ hvor R' er en reaktiv organisk gruppe forbundet med en kort alkylenkjede til silisiumatomet og

OR er en hydrolyserbar alkoksygruppe, eller alene for forsterkning av naturgummi.