

1985/03

11990

Közzététel

A₂

TERMOPLASZTIKUS KEVERÉK

K I V O N A T

A találmány ~~általánosságban~~ termoplasztikus keverékekre vonatkozik, amelyek javított tulajdonságokkal rendelkeznek. Adott esetben ezek a keverékek dinamikusan vulkanizálhatók. Közelebbről a találmány olyan készítményre vonatkozik, amely klórmetilézett (sztírol-izobutilén) kopolimer és poliamidok, poliészterek, polikarbonátok, poliszulfonok, poliacetálok, poli-acetonok, akril-nitril-butadién-sztírol gyanták, poli(fenilén-oxid), poli(fenilén-szulfid), sztírol-akril-nitril gyanták, sztírol-maleinsavanhidrid gyanták, poliamidok, aromás poliketonok, etilén-vinil-alkohol kopolimer és ezek elegyei közül választott termoplasztikus gyanta keverékét tartalmazza. A találmány továbbá gumiabroncsokra és gumiabroncs komponensekre, például légáteresztést gátló filmekre vonatkozik, amelyek a fenti készítményeket tartalmazzák.

Székely Éva

2

23old

jell.Éva

98131-3102B SI

1985/03

11990

Közzététel

A₂

TERMOPLASZTIKUS KEVERÉK

A találmány javított tulajdonságokkal rendelkező termoplasztikus keverékekre vonatkozik. Adott esetben ezek a keverékek dinamikusan vulkanizálhatók.

Jelentős kutatómunka folyik annak érdekében, hogy olyan polimer keverékeket találjanak, amelyek mind elasztikus, mind termoplasztikus tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezeket a polimer keverékeket általánosan termosztikus olefineknek (TPO) nevezik. Ezek rendelkeznek a vulkanizált elasztomerek bizonyos tulajdonságaival, valamint a termoplasztikus gyanták újrafeldolgozhatóságával. Az elasztomeres tulajdonságokat fokozni lehet, ha a keverék egyik komponense egy vulkanizálható elasztomer, amely teljesen vagy részlegesen térhálósított.

A TPO összetételek vulkanizálására vonatkozó legkorábbi publikáció Gessler és Haslett munkája (US 3037954 számú szabadalmi irat). A fenti szabadalmi leírásban ismertetik a "dinamikus vulkanizálás" elvét, ahol egy vulkanizálható elasztomert egy gyantás termoplasztikus polimerben diszpergálnak, és az elasztomert a polimer keverék folyamatosan keverése és nyírása közben vulkanizálják. Ennek eredményeként egy vulkanizált gumi mikrogél diszperziója keletkezik egy gyantás termoplasz-

98131-3102B SI

tikus polimer vulkanizálatlan mátrixban. Gessler (US 3037954 számú szabadalmi irat) ismertet olyan készítményeket, amelyek polipropilént és egy gumit tartalmaznak, ahol a gumi lehet butilgumi, klórozott butilgumi, polibutadién, polikloroprén vagy poliizobutilén. 50 - 90 rész polipropilént és 5 - 50 rész gumit tartalmazó készítményeket ismertetnek.

Ismertek olyan dinamikus vulkanizált termoplasztikus készítmények is, amelyek poliamidot és különféle típusú elasztomereket tartalmaznak (lásd például US 4173556, US 4197379, US 4207404, US 4297453, US 4338413, US 4348502, US 4419499 és US 6028147 számú szabadalmi iratok).

Azt találtuk, hogy az olyan készítmények, amelyek egy termoplasztikus gyantát és klórmetilézett (sztirol-izobutilén) kopolimert tartalmaznak, javított tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek különösen alkalmassá teszik ezeket gumiabroncsok előállítására. A készítmények vulkanizálatlan vagy dinamikus vulkanizált elasztomereket is tartalmazhatnak.

Tehát a találmány tárgyát általánosságban egy olyan készítmény képezi, amely klórmetilézett (sztirol-izobutilén) kopolimer és egy termoplasztikus gyanta keverékét tartalmazza, mely utóbbit poliamidok, poliészterek, polikarbonátok, poliszulfonok, poliacetálok, poliacetonok, akril-nitril-butadién-sztirol gyanták, poli(fenilén-oxid), poli(fenilén-szulfid), sztirol-akril-nitril gyanták, sztirol-maleinsavanhidrid gyanták, poliamidok, aromás poliketonok, etilén-vinil-alkohol kopolimer és ezek elegyei közül választjuk. A találmány tárgyát képezik a fenti készítményeket tartalmazó gumiabroncsok és gumiabroncs komponensek, például légáteresztést megakadályozó filmek is.

A találmány szerinti termoplasztikus készítmény egy termoplasztikus gyanta és egy klórmetilézett sztirol-izobutilén kopolimer keverékét tartalmazza. A keverék lehet vulkanizálatlan készítmény vagy statikusan vulkanizált vagy dinamikusan vulkanizált.

A "dinamikus vulkanizálás" kifejezés alatt olyan vulkanizáló eljárást értünk, amelyben a gyantát és a klórmetilézett sztirol-izobutilén kopolimert nagyfokú nyírásnak kitéve vulkanizáljuk. Ennek következtében a vulkanizálható elasztomer térhálósodik, és ugyanakkor egy "mikrogél" finom részecskéiként diszpergálódik a gyanta mátrixban.

A dinamikus vulkanizálást úgy hajtjuk végre, hogy a gyantát és a klórmetilézett (sztirol-izobutilén) kopolimert a kopolimer vulkanizálási hőmérsékletének megfelelő, vagy a fölötti hőmérsékleten keverjük egy olyan berendezésben, amely nagyfokú nyírást biztosít, ilyenek például a hengermalmok, BanburyTM keverők, folyamatos keverők, gyúrógépek vagy keverő extruderek, például az ikercsigás extruderek. A dinamikusan vulkanizált készítményeknek egyik egyedülálló jellegzetessége, hogy noha a polimer komponens teljesen vulkanizált lehet, a készítmény feldolgozható és újrafeldolgozható szokásos gumifeldolgozó technikákkal, például extrudálással, fröccsöntéssel, sajtolással, stb. A selejt és a hulladék megmenthető, és újra feldolgozható.

A találmány értelmében alkalmazható termoplasztikus gyanták alkalmazhatók önmagukban vagy kombinációban, ezek a gyanták nitrogént, oxigént, halogént, kenet vagy egyéb olyan csoportot tartalmazhatnak, amely képes kölcsönhatásba lépni

egy aromás halogénalkil-csoporttal. Megfelelő gyanták például a poliamidok, polikarbonátok, poliészterek, poliszulfonok, polilaktonok, poliacetálok, akril-nitril-butadién-sztirol gyanták (ABS), poli(fenilén-oxid) (PPO), poli(fenilén-szulfid) (PPS), sztirol-akril-nitril gyanták (SAN), poliimidek, sztirol-malein-savanhidrid (SMA), aromás poliketonok (PEEK, PEK és PEKK), etilén-vinil-alkohol kopolimer, és ezek elegyei. Előnyös termoplasztikus gyanták a poliamidok. Még előnyösebb poliamidok a Nylon 6 és Nylon 11.

A megfelelő termoplasztikus poliamidok (nylonok) nagy molekulatömegű szilárd polimerek, beleértve a polimereket és terpolimereket, amelyek ismétlődő amid egységeket tartalmaznak a polimer láncban. A poliamidok egy vagy több epszilon-laktám, például kaprolaktám, pirrolidion, laurillaktám és aminoundekán laktám vagy aminosav polimerizációjával, vagy kétbázisú savak és diaminok kondenzálásával állíthatók elő. Mind a szálképző, mind a présminőségű nylonok megfelelnek. A fenti poliamidokra példaként említhető a polikaprolaktám (Nylon-6), polilaurillaktám (Nylon-12), poli(hexametilén-adipamid) (Nylon-6,6), poli(hexametilén-azelamid) (Nylon 6,9), poli(hexametilén-szebacamid) (Nylon-6,10), poli(hexametilén-izoftalamid) (Nylon-6,IP) és a 11-aminoundekánsav kondenzációs terméke (Nylon-11). Nylon 6 (N6), Nylon 11 (N11), Nylon 12 (N12), egy Nylon 6/66 polimer (N6/66), Nylon 610 (N610) és Nylon 612 (N612) szintén alkalmazható.

A megfelelő poliamidok (és különösen a 275 °C alatti lágyuláspontúak) további példái megtalálhatók az alábbi irodalmi helyeken: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology

10. kötet, 919. oldal; és Encyclopedia of Polymer Science and Technology 10. kötet, 392-414. oldal. A találmány értelmében előnyösen kereskedelmi forgalomban lévő termoplasztikus poliamidok alkalmazhatók, előnyösek a lineáris kristályos poliamidok, amelyek lágyuláspontja vagy olvadáspontja 160 és 170 °C közötti.

Megfelelő termoplasztikus poliészterek azok, amelyek lineárisak, kristályosak és móltömegük nagy. A "lineáris" kifejezés a leírásban egy poliészterrel kapcsolatban egy olyan polimert jelent, amelyben az ismétlődő észtercsoportok a polimer vázban vannak, és nem annak oldalláncában. Megfelelőek az 50 °C-nál magasabb lágyuláspontú lineáris, kristályos poliészterek, előnyösek a 100 °C feletti lágyuláspontú vagy olvadáspontú poliészterek, és még előnyösebbek a 160 °C és 260 °C közötti lágyuláspontú vagy olvadáspontú poliészterek. Előnyösek a telített lineáris poliészterek (olefines telítetlenségtől mentesek), azonban telítetlen poliészterek is alkalmazhatók, feltéve, hogy a gumi, ha térhálósított, a poliészterrel való keverés előtt van térhálósítva, vagy feltéve, hogy a gumi olyan térhálósítószerrel van dinamikusan térhálósítva, amely szignifikáns mértékben nem indukál térhálósodást a poliészterben.

A találmány értelmében számos kereskedelmi forgalomból beszerezhető termoplasztikus lineáris kristályos poliészter előnyösen alkalmazható, vagy ezek egy vagy több dikarbonsav, anhidrid vagy észter, és egy vagy több diol polimerizálásával előállíthatók. Megfelelő poliészterekre példaként említhetők a poli(transz-1,4-ciklohexilén-C₂₋₆-alkándikarboxilát)-ok, például a poli(transz-1,4-ciklohexilén-szukcinát) és a poli(transz-1,4-

-ciklohexilén-adipát), a poli(cisz- vagy transz-1,4-ciklohexándimetilén- C_{0-2} -alkándikarboxilát)-ok, például poli(cisz-1,4-ciklohexán-dimetilén-oxalát) és poli(cisz-1,4-ciklohexán-dimetilén-szukcinát), a poli(C_{2-4} -alkilén-tereftalát)-ok, például a poli(etilén-tereftalát) és a poli(tetrametilén-tereftalát), a poli(C_{2-4} -alkilén-tereftalát)-ok, például a poli(etilén-tereftalát) és a poli(tetrametilén-tereftalát), a poli(C_{2-4} -alkilén-izoftalát)-ok, például a poli(etilén-izoftalát) és a poli(tetrametilén-izoftalát), a poli(p-fenilén- C_{1-3} -alkándikarboxilát)-ok, például a poli(p-fenilén-glutarát) és poli(p-fenilén-adipát), poli(p-xilol-oxalát), poli(oxilén-oxalát), a poli[p-fenilén-di(C_{1-5} -alkilén)-tereftalát]-ok, például a poli(p-fenilén-dimetilén-tereftalát) és poli(p-fenilén-di(1,4-butilén)-tereftalát), a poli(C_{2-10} -alkilén-1,2-etiléndioxi-4,4-dibenzoát)-ok, például a poli(etilén-1,2-etiléndioxi-4,4-dibenzoát), poli(tetrametilén-1,2-etiléndioxi-4,4-dibenzoát) és poli(hexametilén-1,2-etiléndioxi-4,4-dibenzoát), a poli(C_{3-10} -alkilén-4,4-dibenzoát)-ok, például poli(pentametilén-4,4-dibenzoát), poli(hexametilén-4,4-dibenzoát) és poli(dekametilén-4,4-dibenzoát), a poli(C_{2-10} -alkilén-2,6-naftalindikarboxilát)-ok, például poli(etilén-2,6-naftalindikarboxilát), poli(trimetilén-2,6-naftalin-dikarboxilát), és poli(tetrametilén-2,6-naftalindikarboxilát), és a poli(C_{2-10} -alkilén-szulfonil-4,4-dibenzoát)-ok, például poli(oktametilén-szulfonil-4,4-dibenzoát) és poli(dekametilén-szulfonil-4,4-dibenzoát).

A megfelelő lineáris poliészterek további példái az alábbi irodalmi helyeken találhatók: Encyclopedia of Polymer Science and Technology 11. kötet, 68-73. oldal és Korshak & Vinogradova, Polyesters, 31-64. oldal (Pergamon Press). A fentiekben

foglalt kitanítások hivatkozás révén a leírás részét képezik. A megfelelő polikarbonátok is hozzáférhetők kereskedelmi forgalomból. Megfelelően szegmentált poli(éter-ko-ftalát)-ok tekintetében lásd: Rubber World Blue Book, supra. A polilaktonok, például polikaprolakton is megfelelőek a találmány értelmében. A találmány szerinti előnyös poliészterek aromás dikarbonsavakból, például naftalin- vagy ftálsavakból származnak. Még előnyösebb poliészterek a poli(alkilén-tereftalát)-ok, különösen a poli(tetrametilén-tereftalát), vagy a vegyes poliftalátok, amelyek két vagy több glikolból, két vagy több ftálsavból vagy két vagy több glikolból és két vagy több ftálsavból származnak, mint például a poli(alkilén-terekoizoftalát)-ok.

A találmány szerinti készítmény komponenseként alkalmazható megfelelő klórmetilézett (sztirol-izobutilén) kopolimerek körülbelül 1 - körülbelül 30 mól% sztirolt, előnyösen körülbelül 1 - körülbelül 20 mol% sztirolt, és legelőnyösebben körülbelül 1 - körülbelül 10 mól% sztirolt tartalmaznak. Ezek a kopolimerek előnyösen körülbelül 0,5 - körülbelül 10 mól% klórmetilézett sztirolt, még előnyösebben körülbelül 0,5 - körülbelül 5 mól% klórmetilézett sztirolt, és legelőnyösebben körülbelül 0,5 - körülbelül 2 mól% klórmetilézett sztirolt tartalmaznak.

Másszóval, a találmány szerinti készítményben komponensként alkalmazható megfelelő klórmetilézett (sztirol-izobutilén) kopolimerek legalább 0,5 tömeg% klórmetilézett sztirolmaradékot tartalmaznak a kopolimer tömegére vonatkoztatva, ez a mennyiség előnyösen 1 - körülbelül 60 tömeg%, még előnyösebben körülbelül 1 - körülbelül 40 tömeg%, ennél is előnyösebben körülbelül 2 - körülbelül 20 tömeg%. A kopolimer klór-

tartalma nagyobb, mint 0 és körülbelül 10 tömeg%, előnyösen körülbelül 0,1 és körülbelül 7 tömeg% között változhat.

A klórmetilézett (sztirol-izobutilén) kopolimerek előállítására különféle eljárások alkalmazhatók. Specifikus eljárásokat ismertetnek az US 3948868, 4074035 és 5629386 számú szabadalmi iratokban, amelyek teljes tartalma hivatkozás révén a leírás részét képezi. A kopolimert előnyösen úgy állítjuk elő, hogy az homogén legyen. Az ilyen homogén (azaz homopolimertől alapvetően mentes) polimerek előállítására alkalmas eljárások az US 3948868 számú szabadalmi iratból ismertek. Általánosságban a fenti eljárás azzal jár, hogy az eljárást úgy módosítjuk, hogy a sztirol és az izobutilén reaktivitás arányai lényegében azonosak legyenek.

A találmány szerinti készítményekben a termoplasztikus gyanta (vagy gyanták) célszerűen körülbelül 10 - 98 tömeg%, előnyösen körülbelül 20 - 95 tömeg% mennyiségben, a klórmetilézett (sztriol-izobutilén) kopolimer körülbelül 2 - 90 tömeg%, előnyösen körülbelül 5 - 80 tömeg% mennyiségben van jelen a polimer keverékre vonatkoztatva.

A termoplasztikus készítmények szekáns hajlító modulusa 100 kg/cm^2 - 400000 kg/cm^2 , előnyösen 200 kg/cm^2 - 100000 kg/cm^2 lehet az ASTM D790 szabvány szerint meghatározva, 1% deformációnál.

A polimer keverék mennyisége a teljes készítményben körülbelül 25 - körülbelül 98 tömeg% lehet. A találmány szerinti készítmény a polimer komponensek mellett töltőanyagokat, és adalékanyagokat, így például antioxidánsokat, stabilizátorokat, gumifeldolgozási olajokat, kenőanyagokat (például oleamidot),

tapadásgátló szereket, viaszokat, habosítóanyagokat, égésgátlókat, pigmenteket, kapcsolószerkeket a töltőanyagokhoz, és a gumigyártás területén szokásosan alkalmazott egyéb feldolgozási adalékanyagokat tartalmazhatnak. Fém-oxidokat, például magnézium-oxidot is tartalmazhatnak a készítmények, amelyek savmegkötő szerként hatnak. A pigmentek és töltőanyagok legfeljebb 30 tömeg% mennyiségben lehetnek jelen a polimer komponenseket és adalékanyagokat tartalmazó teljes készítményre vonatkoztatva. A pigmentek és töltőanyagok előnyösen körülbelül 1 - körülbelül 30 tömeg%, még előnyösebben körülbelül 2 - körülbelül 20 tömeg% mennyiségben vannak jelen a készítmény tömegére vonatkoztatva.

Megfelelő töltőanyagok például a talkum, kalcium-karbonát, üvegszálak, agyagok, szilícium-dioxid, korom és ezek elegyei. Bármilyen típusú korom alkalmazható, például csatornakormok, kemencekormok, termikus kormok, acetilén korom, lámpakorom és hasonlóak. Pigmentként titán-dioxid is alkalmazható, hogy a végterméknek fehér színt adjon.

A gumifeldolgozási olajok specifikus ASTM jelölésekkel rendelkeznek, attól függően, hogy a paraffinos, nafténes és aromás feldolgozási olajok közül melyik csoportba tartoznak. Az adott esetben alkalmazott feldolgozási olaj típusa a gumikomponenssel együtt szokásosan alkalmazott típus lehet. A gumigyártásban gyakorlott szakember meg tudja állapítani, hogy melyik olaj alkalmazható az adott gumiban. A gumifeldolgozási olaj mennyiségét a teljes gumitartalom alapján határozzuk meg, és ezt a feldolgozási olajnak a készítményben levő gumihoz viszonyított tömegarányával definiálhatjuk. Ez az arány körülbelül

0,3/1 és körülbelül 1,3/1; előnyösen körülbelül 0,5/1 és körülbelül 1,2/1; még előnyösebben körülbelül 0,8/1 és körülbelül 1,1/1 között változhat. Az ásványolaj alapú olajoktól eltérő olajok, például szénkátrányból vagy fenyőkátrányból származó olajok is alkalmazhatók. Az ásványolajból származó gumifeldolgozási olajok mellett szerves észterek és egyéb szintetikus lágyítószeres is alkalmazhatók. A leírásban a "feldolgozási olaj" kifejezés mind az ásványolajból származó feldolgozási olajokat, mind a szintetikus lágyítószereseket magában foglalja.

A készítményben a feldolgozási olaj a készítmény jó folyási tulajdonságait biztosítja. Az alkalmazott olaj mennyisége a polimer keverék és az alkalmazott töltőanyag mennyiségétől, valamint bizonyos mértékben az alkalmazott vulkanizáló rendszer típusától függ. Általában abban az esetben, ha feldolgozási olaj alkalmazására sor kerül, ez a készítmény körülbelül 30 tömeg%-át teheti ki. Ha nagyobb mennyiségben alkalmazzuk a feldolgozási olajat, a készítmény fizikai szilárdsága csökkenni fog.

A találmány szerinti készítményben antioxidánsok alkalmazhatók az elasztomer kopolimer komponens javított öregedési tulajdonságainak további fokozására és a gyanta védelmére. Az adott esetben alkalmazott antioxidáns az alkalmazott gumiktól és műanyagoktól függ, és egynél több típusra is szükség lehet. Ezek megfelelő kiválasztása a gumigyártásban járatos szakember kötelező tudásához tartozik. Az antioxidánsok általában vagy a kémiai védőanyagok, vagy a fizikai védőanyagok csoportjába tartoznak. Fizikai védőanyagokat alkalmazunk akkor, ha a készítményből előállítandó részben kevés mozgás várható. Ezek általában viaszos anyagok, amelyek a gumiész felületét

fényessé teszik ("bloom"), és védőbevonatot vagy burkot képeznek oxigén, ózon, stb. ellen.

A kémiai védőanyagok általában az alábbi három kémiai csoportba tartoznak: szekunder aminok, fenolok és foszfitok. A találmány értelmében alkalmazható antioxidáns típusokra példaként - a korlátozás szándéka nélkül - az alábbiakat említhetjük: gátolt fenolok, amino-fenolok, hidrokinonok, alkildiaminok, amin kondenzációs termékek, stb. Az antioxidánsok további típusaira említhetők - a korlátozás szándéka nélkül - az alábbiak: sztirolozott fenol; 2,2'-metilén-bisz[4-metil-6-(1-butil)fenol]; 2,6'-di(terc-butil)-o-dimetilamino-p-krezol; hidrokinon-monobenzil-éter, oktilezett difenilamin, fenil-béta-naftilamin; N,N'-difeniletilén-diamin; aldol-alfa-naftolamin; N,N'-difenil-p-fenilén-diamin, stb. A fizikai antioxidánsok közé tartoznak a vegyes ásványolaj viaszok és a mikrokristályos viaszok.

A találmány tárgykörébe tartozik továbbá egy vulkanizálatlan gumi és egy dinamikusan vulkanizált gumi kombinációjának bevitele egy készítménybe. Ezt úgy hajthatjuk végre, hogy vulkanizálatlan gumiként egy olyan gumit választunk, amely nem vulkanizálható a találmány szerinti klórmetilezett (sztirol-izobutilén) kopolimer komponens vulkanizálására alkalmazott vulkanizálószerrel, amelyet dinamikusan kell vulkanizálni; vagy a dinamikusan vulkanizált termoplasztikus készítményhez a vulkanizálószer teljes elfogyása után adunk egy olyan gumit, amely a találmány szerinti klórmetilezett (sztirol-izobutilén) kopolimer komponens vulkanizálására alkalmazott vulkanizálószerrel vulkanizálható. Például, ha a találmány szerinti klórmetilezett (sztirol-izobutilén) polimer komponens egy olyan vulka-

nizáló rendszerrel van vulkanizálva, amely cink-oxidot tartalmaz, bármely olyan gumi alkalmazható, amelynek vulkanizálásához kén vagy egyéb vulkanizálószer szükséges, vagy amely nem vulkanizálható. Ilyen gumik például az etilén-propilén polimerek (EPM), etilén-propilén-dién polimerek (EPDM), butilgumik, halogénezett butilgumik, természetes gumik, stb. Alternatív megoldásként először a DVA-t állítjuk elő gyantából és vulkanizálható elasztomerből dinamikus vulkanizálással, és ezt követően a DVA-ba egy vulkanizálatlan gumit keverhetünk a termoplasztikus gyanta olvadáspontja fölötti hőmérsékleten. Az olyan megvalósítási mód szerint, amelyben egy vulkanizálatlan gumit viszünk be a dinamikus vulkanizált készítménybe, a vulkanizálatlan gumi nagyobb, mint 0 - körülbelül 25 tömeg%, előnyösen körülbelül 5 - körülbelül 20 tömeg% lehet a készítmény összes gumi (azaz elasztomer) tartalmára vonatkoztatva.

Ha vulkanizált készítményt kívánunk előállítani, a telített halogénezett kopolimerek vulkanizálására képes bármely szokásos vulkanizáló rendszer alkalmazható, legalábbis a klórmetilezett (sztirol-izobutilén) polimer vulkanizálására, azzal az eltéréssel, hogy kerülni kell a peroxid vulkanizálószereket, ha komponensként olyan termoplasztikus gyantákat választunk, amelyek a peroxid hatására maguk is térhálósodnak.

Ezenkívül az alkalmazott vulkanizáló rendszerből ki kell zárni minden olyan vulkanizálószeret, amelynek hatására az adott esetben alkalmazott gyanta térhálósodna a dinamikus vulkanizált keverék előállítására alkalmazott feldolgozási körülmények között. A találmány szerinti klórmetilezett (sztirol-izobutilén) kopolimer komponenshez megfelelő vulkanizáló rendszerek pél-

dául a cink-oxid cink-sztearáttal vagy sztearinsavval és adott esetben egy vagy több alábbi akcelerátor vagy vulkanizálószer kombinációban: Permalux [dikatechol-borát di(orto-tolilguanidin) sója], HVA-2 (m-fenilén-bisz-maleimid), Zisnet (2,4,6-trimerkapto-5-triazin), ZDEDC (cink-dietil-ditiokarbamát) és egyéb ditiokarbamátok, Tetrone A (dipentametilén-tiurám-hexaszulfid), Vultac-5 (alkilezett fenol-diszulfid), SP1045 (fenol-formaldehid gyanta), SP1056 (brómozott alkil-fenol-formaldehid gyanta), DPPD (difenil-fenilén-diamin), szalicilsav (o-hidroxibenzoesav), fa kolofónium (abietinsav), és TMTDS (tetrametil-tiurám-diszulfid) kénnel kombinálva. A vulkanizálást olyan körülmények között hajtjuk végre, hogy a klórmetilézett (sztírol-izobutilén) kopolimer legalább részlegesen, előnyösen teljesen vulkanizálódjon.

A találmány megvalósítása során a gyantát, a klórmetilézett (sztírol-izobutilén) kopolimert és adott esetben az egyéb polimereket és/vagy adalékanyagokat olyan hőmérsékleten keverjük össze, amely a gyanta lágyulásához elegendő, általánosabban a gyanta olvadáspontja feletti hőmérsékleten, ha a gyanta szobahőmérsékleten kristályos. Ha a keveréket dinamikusán kell vulkanizálni, a gyanta és az egyéb polimerek alapos bekeverése után hozzáadjuk a vulkanizálószer vagy vulkanizálószerkeket. A vulkanizálás hőmérsékletére történő melegítés és masztikálás általában elegendő ahhoz, hogy a vulkanizálás körülbelül 0,5 - körülbelül 10 perc alatt végbemenjen. A vulkanizálás ideje csökkenthető a vulkanizálás hőmérsékletének növelésével. A vulkanizálás hőmérséklete a mátrix gyanta olvadáspontja és körülbelül 300 °C közötti tartományban változhat, általában a

hőmérséklet a mátrix gyanta olvadáspontja és körülbelül 275 °C közötti. A vulkanizálást előnyösen a polimer keverék folyási hőmérséklete és a mátrix gyanta lágyulási vagy olvadási hőmérsékletét körülbelül 20 °C-kal meghaladó hőmérséklet között hajtjuk végre.

A keverési eljárást előnyösen addig folytatjuk, amíg a vulkanizálás kívánt mértékét elérjük. Ha a vulkanizálást a keverés leállítása után hagyjuk folytatódni, lehet, hogy a készítmény nem lesz újrafeldolgozható, mint egy termoplasztikus anyag. Azonban a dinamikus vulkanizálás lépésenként is végrehajtható. Például a vulkanizálást elkezdhetjük egy ikercsigás extruderben, és a DVA anyagból egy víz alatti granuláló alkalmazásával alakíthatjuk ki a granulákat, ezáltal a vulkanizálást még azelőtt leállítjuk, mielőtt teljesen végbemenne. A vulkanizálást később befejezhetjük dinamikus vulkanizáló körülmények között. Szakember számára nyilvánvalóak a vulkanizálószerrek megfelelő mennyiségei és típusai, és a gumi vulkanizálásának végrehajtásához szükséges keverési idő. Szükség esetén a gumit önmagában vulkanizálhatjuk különféle mennyiségű vulkanizálószer alkalmazásával, hogy meghatározzuk az alkalmazandó optimális vulkanizáló rendszert, és a teljes vulkanizálás eléréséhez szükséges megfelelő vulkanizálási körülményeket.

Noha előnyös, ha az összes komponens jelen van a keverékben a találmány szerinti dinamikus vulkanizálási művelet megkezdése előtt, ez nem elengedhetetlen feltétel. Például egyik kiviteli alakban a vulkanizálandó klórmetilézett (sztírol-izobutilén) kopolimert dinamikusan vulkanizálhatjuk a gyanta egy részének vagy teljes egészének jelenlétében. Ez a keverék

azután leengedhető a gyanta fennmaradó részébe. Hasonlóképpen nem szükséges az összes töltőanyagot vagy olajat hozzáadni a dinamikus vulkanizálás előtt. Az adalékanyagok, töltőanyagok és az olaj egy része vagy teljes egésze hozzáadható a vulkanizálás alatt, vagy a vulkanizálás befejezése után. Bizo-nyos komponensek, például stabilizátorok és feldolgozási adalé-kok hatékonyabban működnek, ha a vulkanizálás után adagoljuk be ezeket.

A leírásban a "gumi" kifejezést az "elasztomer" kifejezéssel felcserélhetően alkalmazzuk. A "teljesen vulkanizált" kifejezés a leírásban a találmány szerinti dinamikusan vulkanizált gumi-komponensekkel kapcsolatban azt jelenti, hogy a vulkanizálan-dó gumikomponenseket olyan állapotig vulkanizáljuk, amelyben a gumi fizikai tulajdonságai úgy alakulnak, hogy olyan elasztomer tulajdonságokat adnak a guminak, amelyekkel a gumik szokásosan vulkanizált állapotukban rendelkeznek. A vulkanizált gumi vulkanizálási foka a géltartalommal, vagy for-dítva, az extrahálható komponensekkel jellemezhető. Alternatív módon a vulkanizálás foka a térhálósűrűséggel is kifejezhető.

Ha az extrahálható komponensek meghatározása a vulkani-zálás állapotának megfelelő mértéke, a javított termoplasztikus elasztomer készítményt úgy állítjuk elő, hogy a keverék vulka-nizálható gumi komponenseit olyan mértékig vulkanizáljuk, hogy az legfeljebb 4 tömeg% extrahálható vulkanizált gumi komponenst tartalmazzon szobahőmérsékleten, ha az extrahálást olyan oldószerrel végezzük, amely a vulkanizálandó gumikat oldja; és előnyösen a készítmény 2 tömeg%-nál kevesebb extra-hálható komponenst tartalmazzon. Általában minél kevesebb a

vulkanizált gumi komponensek extrahálható része, annál jobb a tulajdonságok, és még előnyösebbek azok a készítmények, amelyek alapvetően nem tartalmaznak extrahálható gumit a vulkanizált gumi fázisban (kevesebb, mint 0,5 tömeg%). A géltartalmat - amelyet gél százalékban adunk meg - úgy határozzuk meg, hogy meghatározzuk az oldhatatlan polimer mennyiségét oly módon, hogy a próbatestet szobahőmérsékleten 48 órán keresztül áztatjuk egy szerves oldószerben, majd lemérjük a szárított maradékot, és a készítmény összetételének ismeretében elvégezzük a megfelelő korrekciókat. Tehát a korrigált kiindulási és végső tömeget úgy kapjuk meg, hogy a kiindulási tömegből kivonjuk a vulkanizálandó gumitól eltérő egyéb oldható komponensek tömegét, például az extender olajokét, lágyítószereket és a készítmény szerves oldószerben oldható komponenseit, valamint a DVA-ban adott esetben jelenlévő bármely gumi komponensét, amelyet nem kívánunk vulkanizálni. Az oldhatatlan pigmenteket, töltőanyagokat, stb. mind a kiindulási, mind a végső tömegből levonjuk.

Ha a vulkanizálás állapotának mértékeként a térhálósűrűséget alkalmazzuk, ami a javított termoplasztikus elasztomer készítmények jellemzője, a keverékeket olyan mértékig vulkanizáljuk, amely annak a vulkanizálásnak felel meg, mintha ugyanazon gumit, mint ami a keverékben van, statikusan vulkanizálnánk egy présben, nyomás alatt, ugyanazon mennyiségű és minőségű vulkanizálószerrel, mint a keverékben, és az időt és hőmérsékletet tekintve olyan körülmények között, hogy az effektív térhálósűrűség nagyobb legyen, mint körülbelül 3×10^{-5} mol/ml gumi, és előnyösebben nagyobb legyen, mint körülbelül

5×10^{-5} , sőt még előnyösebben 1×10^{-4} mol/ml gumi. A keveréket ezután dinamikusan vulkanizáljuk hasonló körülmények között azonos mennyiségű vulkanizálószerrel a keverék gomitartalmára vonatkoztatva, mint ami egyedül a gumihoz volt szükséges. Az így meghatározott térhálósűrűséget tekinthetjük a vulkanizálás állapotának mértékeként, ami a javított termoplasztikus tulajdonságokat adja. Azonban abból a tényből, hogy a vulkanizálószer mennyisége a keverék gomitartalmára van vonatkoztatva, és hogy ez az a mennyiség, ami magának a guminak a térhálósűrűségét adja, nem szabad feltételeznünk hogy a vulkanizálószer nem reagál a gyantával, vagy nem megy végbe reakció a gyanta és a gumi között. Nagyon fontos reakciók is végbemehetnek, azonban csak korlátozott mértékben. Azonban az a feltevés, hogy a fentiek szerint meghatározott térhálósűrűség használható becslést ad a termoplasztikus elasztomer készítmények térhálósűrűségére, összhangban van a termoplasztikus tulajdonságokkal, és azzal a ténnyel, hogy a gyanta nagy része eltávolítható a készítményből magas hőmérsékleten végzett oldószeres extrakcióval, a gyantának megfelelő oldószer alkalmazásával.

A gumi térhálósűrűségét egyensúlyi oldószeres duzzadással határozzuk meg a Flory-Rehner egyenlet alkalmazásával [J. Rubber Chem. & Tech. 30, 929]. A számításban alkalmazott megfelelő Huggins oldhatósági paramétereket a gumi-oldószer párokra Sheehan és Bisio összefoglalásából kaptuk (Rubber Chem. & Tech. 39, 149). Ha a vulkanizált gumi extrahált gél tartalma alacsony, a Bueche korrekció alkalmazására van szükség, ahol a "v" értéket szorozzuk a gél frakcióval (% gél/100).

A térhálósűrűség a gyanta távollétében meghatározott effektív hálózati láncsűrűség (v) fele. A vulkanizált keverék térhálósűrűsége ezért azt az értéket fogja jelenteni, amelyet ugyanazzal a gumival határozunk meg, mint ami a keverékben van, ugyanolyan módon. Még előnyösebbek azok a készítmények, amelyek a vulkanizálás állapotának mindkét fenti mértéke, vagyis a térhálósűrűség meghatározásával és az extrahálható gumi százalékos mennyiségének meghatározásával kapott mérték szerint megfelelnek.

A termoplasztikus gyantát és a klórmetilzet (sztírol-butilén) kopolimert az EP 969039 A1 iratban (amelynek teljes tartalma hivatkozás révén a leírás részét képezi) ismertetett eljárásokkal is összekeverhetjük, amelynek eredményeként a klórmetilzett (sztírol-izobutilén) kopolimer finom diszperzióját kapjuk a termoplasztikus gyanta mátrixban.

Ipari alkalmazhatóság

Azt találtuk, hogy ha egy klórmetilzett (sztírol-izobutilén) kopolimert egy poliamidok, poliészterek, polikarbonátok, polyszulfonok, poliacetálok, poliacetonok, akril-nitril-butadién-sztírol gyanták, poli(fenilén-oxid), poli(fenilén-szulfid), sztírol-akril-nitril gyanták, sztírol-maleinsavanhidrid gyanták, poliamidok, aromás poliketonok, etilén-vinil-alkohol polimer és ezek elegyei közül választott termoplasztikus gyantával összekeverünk, olyan termoplasztikus elastomer készítményt kapunk, amely javított tartóssággal és gázáteresztő-képességgel rendelkezik. Ha az így kapott termoplasztikus elastomer készítményt lemezzé, filmmé vagy csővé préseljük egy egy-csigás extruder végéhez illesztett T-fóliázó szerszám, egyenes vagy

keresztfejes szerkezetű csőhúzó szerszám, körgyűrűszerszámos fóliafúvó szerszám, stb. segítségével, a gyantát belső bélésként vagy légeresztést megakadályozó réteggként alkalmazhatjuk gumiabroncsokban és/vagy egy tömlő gumi/gyanta laminátumában, stb.

Szabadalmi igénypontok

1. Készítmény, amely klórmetilezett (sztírol-izobutilén) kopolimer és poliamidok, poliészterek, polikarbonátok, poliszulfonok, poliacetálok, poliacetonok, akril-nitril-butadién-sztírol gyanták, poli(fenilén-oxid), poli(fenilén-szulfid), sztírol-akril-nitril gyanták, sztírol-maleinsavanhidrid gyanták, poliamidok, aromás poliketonok, etilén-vinil-alkohol kopolimer és ezek elegyei közül választott termoplasztikus gyanta keverékét tartalmazza.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, amely egy nem-vulkanizált készítmény.

3. Az 1. igénypont szerinti készítmény, amely egy vulkanizált készítmény.

4. A 3. igénypont szerinti készítmény, ahol a vulkanizált készítmény egy dinamikusan vulkanizált készítmény.

5. A 3. igénypont szerinti készítmény, ahol a klórmetilezett (sztírol-izobutilén) kopolimer legalább részlegesen vulkanizált.

6. A 3. igénypont szerinti készítmény, ahol a klórmetilezett (sztírol-izobutilén) kopolimer legalább 90%-ban vulkanizált.

7. Az 1. igénypont szerinti készítmény, ahol a gyanta mennyisége körülbelül 10 - 98 tömeg% és a klórmetilezett (sztírol-izobutilén) kopolimer mennyisége körülbelül 2 - 90 tömeg% a polimer keverékre vonatkoztatva.

8. Az 1. igénypont szerinti készítmény, ahol a gyanta mennyisége körülbelül 20 - 95 tömeg%, és a klórmetilezett (sztírol-izobutilén) kopolimer mennyisége körülbelül 5 - 80 tömeg% a polimer keverékre vonatkoztatva.

9. Az 1. igénypont szerinti készítmény, ahol a klórmetilezett (sztirol-izobutilén) kopolimer a készítményben a gyantában diszpergált részecskékként van jelen.

10. Az 1. igénypont szerinti készítmény, ahol a gyanta poliamidból áll.

11. A 10. igénypont szerinti készítmény, ahol a poliamid Nylon 6, Nylon 6,6; Nylon 6/66 kopolimer, Nylon 11 és ezek elegyei közül van kiválasztva.

12. Az 1. igénypont szerinti készítmény, amelyben a klórmetilezett (sztirol-izobutilén) kopolimer nagyobb, mint 0 - körülbelül 10 tömeg% klórt tartalmaz.

13. Az 1. igénypont szerinti készítmény, amelyben a klórmetilezett (sztirol-izobutilén) kopolimer körülbelül 1 - körülbelül 30 mól% sztirolt tartalmaz.

14. Az 1. igénypont szerinti készítmény, amelyben a klórmetilezett (sztirol-izobutilén) kopolimer körülbelül 0,5 - körülbelül 10 mól% klórmetilezett sztirolt tartalmaz.

15. Az 1. igénypont szerinti termoplasztikus készítmény, amely tartalmaz továbbá egy töltőanyag, gumi kompaundáló adalékanyag és ezek elegyei közül választott komponenst.

16. Az 1. igénypont szerinti termoplasztikus készítmény, amely gumifeldolgozási olajok, lágyítószeres és ezek elegyei közül választott további komponenst tartalmaz.

17. Az 1. igénypont szerinti termoplasztikus készítmény, amelynek szekáns hajlító modulusa körülbelül 100 - körülbelül 400000 kg/cm² az ASTM D 790 szabvány szerint meghatározva 1% deformációnál.

18. Készítmény, amely klórmetilezett (sztirol-izobutilén)

kopolimer és poliamidok, etilén-vinil-alkohol polimer és ezek elegyei közül választott termoplasztikus gyanta keverékét tartalmazza, ahol a klórmetilézett(sztirol-izobutilén) kopolimer körülbelül 1 - körülbelül 30 mól% sztirolt és körülbelül 0,5 - körülbelül 10 mól% klórmetilézett sztirolt tartalmaz.

19. Készítmény, amely klórmetilézett (sztirol-izobutilén) kopolimer és polikaprolaktám (Nylon-6), polilaurillaktám (Nylon-12), poli(hexametilénadipamid) (Nylon-6,6), poli(hexametilénazelamid) (Nylon 6,9), poli(hexametilénszebacamid) (Nylon-6,10), poli(hexametilénizoftálamid) (Nylon-6,IP), a 11-amino-undekánsav kondenzációs terméke (Nylon-11), Nylon 6 (N6), Nylon 11 (N11), Nylon 12 (N12), Nylon 6/66 polimer (N6/66), Nylon 610 (N610), Nylon 612 (N612) és ezek elegyei közül választott poliamid gyanta keverékét tartalmazza.

20. Gumiabroncs, amely egy 1. igénypont szerinti termoplasztikus készítményt tartalmaz.

21. Gumiabroncs, amely egy 18. igénypont szerinti termoplasztikus készítményt tartalmaz.

22. Gumiabroncs, amely egy 19. igénypont szerinti termoplasztikus készítményt tartalmaz.

23. Légáteresztést gátló film, amely egy 1. igénypont szerinti termoplasztikus készítményt tartalmaz.

24. Légáteresztést gátló film, amely egy 18. igénypont szerinti termoplasztikus készítményt tartalmaz.

25. Légáteresztést gátló film, amely egy 19. igénypont szerinti termoplasztikus készítményt tartalmaz.

26. Gumiabroncs bélés, amely egy 1. igénypont szerinti termoplasztikus készítményt tartalmaz.

27. Gumiabroncs bélés, amely egy 18. igénypont szerinti termoplasztikus készítményt tartalmaz.

28. Gumiabroncs bélés, amely egy 19. igénypont szerinti termoplasztikus készítményt tartalmaz.



dr. Székely Éva

A meghatalmazott:

DANUBIA

Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.



dr. Kiss Ildikó
szabadalmi ügyvivő

Aktaszámunk: 98131-3102B SI