

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-536213

(P2004-536213A)

(43) 公表日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int.Cl.⁷
C08J 3/24
F16G 1/06
// **C08L 23:00**

F 1
C 0 8 J 3/24
F 1 6 G 1/06
C 0 8 L 23:00

テーマコード (参考)
4 F 0 7 O

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2003-517147 (P2003-517147)
(86) (22) 出願日 平成14年7月29日 (2002.7.29)
(85) 翻訳文提出日 平成16年1月28日 (2004.1.28)
(86) 國際出願番号 PCT/CA2002/001158
(87) 國際公開番号 WO2003/011963
(87) 國際公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)
(31) 優先権主張番号 2,355,578
(32) 優先日 平成13年7月31日 (2001.7.31)
(33) 優先権主張国 カナダ (CA)

(71) 出願人 397042034
バイエル・インコーポレーテッド
カナダ・オンタリオ エヌアテイ フエム
2・サーニア・バイダルストリートサウス
1265
(74) 代理人 100062144
弁理士 青山 葵
(74) 代理人 100088801
弁理士 山本 宗雄
(72) 発明者 カール・ウォルター・ポン・ヘレンズ
カナダ、エヌオエヌ・1シーオ、オンタリオ、ブライツ・グローブ、ポスト・オフィス・ボックス484、ウインズロー・クレセント1953番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリマーの共加硫

(57) 【要約】

本発明は、任意に水素化、カルボキシレート化されたニトリルゴム、有機酸の多価塩および加硫剤の存在下に、互いに溶解度 (solubility parameter) および他の特性が異なるポリマー状材料を共加硫する方法に関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

2以上のポリマー状材料と、任意に水素化、カルボキシレート化されたニトリルゴム、有機酸の多価塩および加硫剤とを混合することを含有する2以上のポリマー状材料を共加硫する方法。

【請求項 2】

共加硫されるポリマー状材料は互いに、0.5 (cm³)^{1/2}以上、溶解度において異なっている請求項1による方法。

【請求項 3】

ポリマー状材料の1つはエチレン/プロピレンゴムまたはエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンターポリマーである請求項1または2による方法。 10

【請求項 4】

ポリマー状材料の1つは、ニトリルゴムまたは水素化ニトリルゴムである請求項1~3のいずれか1つによる方法。

【請求項 5】

ポリマー状材料の1つはエチレン/ビニルアセテートコポリマーまたはエチレン/メチルアクリレートコポリマーである請求項1~4のいずれか1つによる方法。

【請求項 6】

有機酸の多価塩は、亜鉛ジアクリレートまたは亜鉛ジメタクリレートである請求項1~5のいずれか1つによる方法。 20

【請求項 7】

加硫剤が過酸化物の加硫剤である請求項1~6のいずれか1つによる方法。

【請求項 8】

任意に水素化、カルボキシレート化されたニトリルゴムは、水素化カルボキシレート化されたニトリルゴムの量を含む共加硫されるポリマー100重量部当たり、1.0~40重量部で存在する請求項1~7のいずれか1つによる方法。 30

【請求項 9】

任意に水素化カルボキシレート化されたニトリルゴム、有機酸の多価塩および過酸化物硬化剤によって共加硫され、溶解度において互いに異なっている2以上のポリマー状材料を含有する共加硫組成物。

【請求項 10】

ポリマー状材料の一方はエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンコポリマーであり、他方は水素化ニトリルゴムのニトリルゴムである請求項11による組成物。

【請求項 11】

自動車用途用の補助駆動ベルトまたはシールの形状での請求項9または10による加硫組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、溶解度および他の特性において互いに異なったポリマー状材料を、任意に水素化カルボキシレート化されたニトリルゴム、有機酸の多価塩および硬化剤の存在中で、共加硫する方法に関する。 40

【背景技術】**【0002】**

多くのポリマー状材料には、物理特性、例えば、引っ張り強度、弾性および摩擦耐性について、さまざまな機能的 requirement を想定した需要が見出され、その材料は、幅広い温度範囲にわたって有効であることが求められる。これらの所望の特性を追求する際には、異なったポリマーを混合することが知られている。しかし、これは常に簡単というわけではない。2つのポリマーが互いに混合し結合しない場合には、一方のポリマーの連続相中に分布した他方のポリマーの大きいドメインが形成される。2つのポリマー間に結合が存在しない 50

なら、または結合が限られた範囲にか生じない場合には、不連続ポリマーが混合物の特性に影響し、低引張応力で低引っ張り強度を有する生成物が形成される。

【0003】

例えば、エチレン／プロピレンゴム（EPR）は通常、50～75部のエチレンとバランスプロピレンを含有するエチレンとプロピレンのコポリマーである。EPDMはエチレン、プロピレンおよびジエンモノマーのターポリマーであり、ジエンモノマーはヘキサジエン、ジシクロペンタジエンまたはより一般的にはエチリデンノルボルネンである。EPRおよびEPDMは共に、良好な熱耐性、良好な低温耐性、良好なオゾン耐性および良好な天候耐性を有する。両者はしかし、不適当な物理特性、摩擦特性および接着特性を有する。従来、EPRまたはEPDMを他のポリマーと混合し、EPRまたはEPDMの良好な天候および温度特性とともに、他のポリマーの良好な物理特性をも有する組成物を得ることを追求した試みが行われてきた。EPRまたはEPDMと他のポリマーを混合しても、特性の有効向上を示さない組成物となるという困難に遭遇してきた。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、2以上のポリマー状材料と、任意に水素化、カルボキシレート化されたニトリルゴム（XNBR/HXNBR）、有機酸の多価塩および加硫剤を混合することを含有する2以上のポリマー状材料を共加硫する方法を提供する。

20

【0005】

他の観点では、本発明は、任意に水素化カルボキシレート化されたニトリルゴム、有機酸の多価塩および加硫剤と混合した2以上の異なるポリマー状材料を含有する組成物を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

異なったポリマーは異なった溶解度（solubility parameter）を有する。溶解度は極性に関係し、（cal·cm³）^{1/2}の単位で測定される。「ポリマーサイエンスおよびエンジニアリングの要素」、アカデミック・プレス（Academic Press）社、1982、アルフレッド・ルジン（Alfred Rudin）による、第12章 ポリマー混合物、第428頁～第445頁によれば、例えば、43%のアクリロニトリル含有量のニトリルゴムは10.53の溶解度を有する。43%のアクリロニトリル含有量の水素化ニトリルゴムは10.71の溶解度を有する。これらは容易に混合されうる。EPRは約8.1の溶解度を有し、EPDMは約8.0の溶解度を有し、これらはニトリルゴムまたは水素化ニトリルゴムと容易に混合できない。ポリマー間の適合性は、個々のポリマーの溶解度の違いが0.5以上、特に2以上の値に達した場合に、低減し、本発明は、特に溶解度において0.5以上の値、場合によっては2以上の値で異なっているポリマーを混合するための特別な方法を見出した。

30

【0007】

EPRおよびEPDMは良好な天候耐性、熱耐性および低温耐性を示すので、これらを、良好な物理特性を有するがその天候耐性、熱耐性および低温耐性がさほど望ましくないポリマーと、混合することが望ましい。例えば、自動車やトラックにおける補助駆動ベルト、例えば、オルタネータベルト等を、ニトリルゴムまたは水素化ニトリルゴムから形成してもよい。これらはこれらの用途用として良好な物理特性を示す。しかし、これらが使用されうる温度範囲を広げ、これによって、アリゾナ、ネバダおよびニューメキシコにおける夏を想定した高温要求、およびアラスカおよびノーザン・アルバータにおける冬を想定した低温要求が、同じ材料によって満たされうることが望ましい。本発明のいくつかの実施態様では、さらに、EPRまたはEPDMポリマーはニトリルゴムと共に加硫され、他の実施態様では、EPRまたはEPDMは水素化ニトリルゴムと、それぞれの場合、任意に水素化カルボキシレート化されたニトリルゴムの存在中で、共加硫される。

40

【0008】

50

EPRは公知である。これらは、ベイヤー (Bayer) から商品名ブナ (Buna) で市販入手可能であり、記号 EPT 2070 および EPG 5050 を付した例を含む。EPT 2070 は、70% のエチレン含有量、バランスプロピレン、20 のムーニー粘度を有し、処理オイルを有さないエチレンとプロピレンのコポリマーである。EPG 5050 は、50% のエチレン含有量、バランスプロピレン、50 のムーニー粘度を有し、処理オイルを有さないエチレンとプロピレンのコポリマーである。処理オイルを含む EPR でも処理オイルを含まない EPR でも本発明に使用することができるが、大抵の場合、処理オイルを含まない EPR が好ましい。

【0009】

エチレン、プロピレンおよびエチリデンノルボルネンのターポリマーは、例えば、記号 EPT 3950、EPT 6470 および EPT 2450 で市販入手可能である。EPT 3950 はムーニー単位で 30 の粘度、9% のエチリデンノルボルネン含有量、50% のエチレン含有量を有し、処理オイルを含有しない。EPT 6470 は 60 のムーニー粘度、4% のエチリデンノルボルネン含有量、70% のエチレン含有量を有し、処理オイルを含有しない。EPT 2450 は 20 のムーニー粘度、4% のエチリデンノルボルネン含有量、50% のエチレン含有量を有し、処理オイルを含有しない。処理オイルを含む EPM でも処理オイルを含まない EPM でも本発明に使用することができるが、大抵の場合、処理オイルを含まない EPM が好ましい。ゴム 100 重量部当たり 30、50 および 100 のオイル含有量 (phr) を有する EPM が市販入手可能である。

10

20

【0010】

本明細書全体において使用されるように、「ニトリルポリマー」または NBR という用語は、幅広い意味を有することを意図し、少なくとも 1 つの共役ジエン、少なくとも 1 つの・、・、不飽和ニトリルおよび任意にさらなる 1 以上の共重合可能なモノマーから誘導される繰り返し単位を有するコポリマーを表すことを意味する。

【0011】

共役ジエンはいずれの公知の共役ジエンでもよく、特に、C₄ - C₆ 共役ジエンでもよい。好ましい共役ジエンはブタジエン、イソブレン、ピペリレン、2,3-ジメチルブタジエンおよびその混合物である。さらにより好ましい C₄ - C₆ 共役ジエンはブタジエン、イソブレンおよびその混合物である。最も好ましい C₄ - C₆ 共役ジエンはブタジエンである。

30

【0012】

・、・、不飽和ニトリルはいずれの公知のアルファー、ベータ-不飽和ニトリルでもよく、特に、C₃ - C₅ アルファー、ベータ-不飽和ニトリルでもよい。好ましい C₃ - C₅ アルファー、ベータ-不飽和ニトリルはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルおよびその混合物である。最も好ましい C₃ - C₅ アルファー、ベータ-不飽和ニトリルはアクリロニトリルである。

【0013】

好ましくは、任意に水素化された NBR は、1 以上の共役ジエンから誘導された 40 ~ 85 重量 % の範囲の繰り返し単位と、1 以上の不飽和ニトリルから誘導された 15 ~ 60 重量 % の範囲の繰り返し単位を含有する。より好ましくは、コポリマーは、1 以上の共役ジエンから誘導された 60 ~ 75 重量 % の範囲の繰り返し単位と、1 以上の不飽和ニトリルから誘導された 25 ~ 40 重量 % の範囲の繰り返し単位を含有する。最も好ましくは、コポリマーは、1 以上の共役ジエンから誘導された 60 ~ 70 重量 % の範囲の繰り返し単位と、1 以上の不飽和ニトリルから誘導された 30 ~ 40 重量 % の範囲の繰り返し単位を含有する。

40

【0014】

任意に、任意に水素化された NBR はさらに、1 以上の共重合可能なモノマー、例えば不飽和カルボン酸から誘導された繰り返し単位を含有してもよい。好適な不飽和カルボン酸の否限定的な例は、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸およびその混合物

50

である。1以上の共重合可能なモノマーから誘導された繰り返し単位はニトリルゴムのニトリルか、ジエン部分のいずれかと置き換えられ、前述の数字は100重量%になるように調節される必要があることは当業者には明らかである。前述の不飽和カルボン酸の場合には、ニトリルゴムは好ましくは、ゴムの1~10重量%の範囲で、1以上の不飽和カルボン酸から誘導された繰り返し単位を含有し、この量は共役ジオレフィンと置き換わった量に対応する。

【0015】

他の好ましい任意のさらなるモノマーは、不飽和モノ-またはジ-カルボン酸またはその誘導体（例えば、エステル、アミド等）およびその混合物である。

【0016】

本発明における水素化とは、好ましくは、出発のニトリルポリマー/NBR中に存在する残留二重結合(RDB)の50%以上が水素化されると理解され、好ましくは、90%以上のRDBが水素化され、より好ましくは95%以上のRDBが水素化され、最も好ましくは99%以上のRDBが水素化される。

【0017】

本明細書全体で使用されるように、「カルボキシレート化ニトリルポリマー」またはXNB-Rという用語は、幅広い意味を有することを意図し、少なくとも1つの共役ジエン、少なくとも1つのアルファー、ベータ-不飽和ニトリル、少なくとも1つのカルボキシ官能基を有する少なくとも1つの共重合可能なモノマーおよび任意にさらなる1以上の共重合可能なモノマーから誘導される繰り返し単位を有するコポリマーを表すことを意味する。

【0018】

共役ジエンはいずれの公知の共役ジエンでもよく、特に、すでに先に特定したものでもよい。

【0019】

アルファー、ベータ-不飽和ニトリルはいずれの公知のアルファー、ベータ-不飽和ニトリルでもよく、特に、すでに先に特定したものでもよい。

【0020】

本発明は、少なくとも1つのカルボキシ官能基を有する特定の共重合可能なモノマーに限定されない。しかし、不飽和カルボン酸、例えば、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸およびその混合物、または不飽和物の誘導体（例えば、エステル、アミド等、例えば、不飽和酸のエステル、即ち、エチル、プロピルまたはブチルアクリレートまたはメタクリレート）が好ましい。

【0021】

好ましくは、任意に水素化されたXNB-Rは、1以上の共役ジエンから誘導された30~84.99重量%の範囲の繰り返し単位、1以上の不飽和ニトリルから誘導された15~60重量%の範囲の繰り返し単位、および少なくとも1つのカルボキシ官能基を有する1以上の共重合可能なモノマーから誘導された0.01~10重量%の範囲の繰り返し単位を含有する。より好ましくは、コポリマーは、1以上の共役ジエンから誘導された50~74.99重量%の範囲の繰り返し単位、1以上の不飽和ニトリルから誘導された25~40重量%の範囲の繰り返し単位、および少なくとも1つのカルボキシ官能基を有する1以上の共重合可能なモノマーから誘導された0.01~10重量%の範囲の繰り返し単位を含有する。最も好ましくは、コポリマーは、1以上の共役ジエンから誘導された50~69.99重量%の範囲の繰り返し単位、1以上の不飽和ニトリルから誘導された30~40重量%の範囲の繰り返し単位、および少なくとも1つのカルボキシ官能基を有する1以上の共重合可能なモノマーから誘導された0.01~10重量%の範囲の繰り返し単位を含有する。

【0022】

任意に、任意に水素化されたXNB-Rはさらに、1以上の共重合可能なモノマー、例えば、ビニル化合物、例えば、スチレン、アルファー-メチルスチレンまたはフェニル環上にアルキル置換基を有する対応する化合物、例えばp-アルキルスチレン（例えばp-メチ

10

20

30

40

50

ルスチレン) およびその混合物から誘導される繰り返し単位を含有する。1 以上の共重合可能なモノマーから誘導された繰り返し単位は、ニトリルゴムのニトリルか、ジエン部分のいずれかと置き換えられ、前述の数字は 100 重量% になるように調節される必要があることは当業者には明らかである。

【0023】

X N B R は公知の方法で水素化されうる。しかし、水素化は常に完全というわけではなく、残留不飽和の割合は残留二重結合、または「R D B」という用語で表され、これは水素化後のコポリマー中に残った炭素-炭素の二重結合の数であり、水素化前のコポリマー中に存在する炭素-炭素の二重結合のパーセンテイジとして表される。

【0024】

本発明における水素化とはすでに先に規定したように理解されるのが好ましい。

【0025】

ゴムのムーニー粘度は A S T M 試験 D 1 6 4 6 を用いて決定された。

【0026】

E P R または E P D M とニトリルゴムまたは水素化ニトリルゴムを共加硫する過去の試みは成功しなかった。しかし、本発明によれば、任意に水素化カルボキシレート化されたニトリルゴム、有機酸の多価塩および加硫剤の存在中で共加硫することができる。

【0027】

任意に水素化カルボキシレート化されたニトリルゴム、およびこれを調製する方法は、カナダ特許出願第 2,304,501 号公報 (2000 年 4 月 10 日出願) の主題であり、この操作を許容する法的目的によって、これを参照して挿入する。本発明で使用される任意に水素化カルボキシレート化されたニトリルゴムは特許出願第 2,304,501 号公報による。特許出願第 2,304,501 号公報による水素化カルボキシレート化されたニトリルゴムはベイヤー-から商品名ターバン (Theerban) X T で市販入手可能である。本発明の方法で使用される任意に水素化カルボキシレート化されたニトリルゴムの量は幅広い範囲の間で、即ち、ゴム 100 部当たり 1.0 ~ 40 部 (p h r)、好ましくは 5 ~ 25 p h r で変更することができる。H X N B R はゴムの一部として、計算される。本発明において、任意に水素化カルボキシレート化されたニトリルゴムは、確かに部分的にまたは完全に水素化されていることが好ましい。

【0028】

本発明における使用のために、特に、H X N B R は 18 ~ 45 重量% の範囲のニトリル含有量、0.3 ~ 9 重量% の範囲の酸モノマー含有量、9.0% 以下の R D B および 35 ~ 120 (M L 1 + 4' @ 100) の範囲のムーニー粘度を有することが好ましい。ある好ましい H X N B R では、ニトリルはアクリロニトリルであり、ジエンは 1,3-ブタジエンであり、酸はアクリル酸である。

【0029】

本発明の方法で使用される他の構成要素は、有機酸の多価塩である。好適な多価カチオンは金属から誘導され、その亜鉛、マグネシウム、カルシウムおよびアルミニウムが記載される。有機酸として、8 個以下の炭素原子、好ましくは 6 個以下の炭素原子を有する飽和および不飽和酸が記載される。好ましい有機酸はアクリル酸およびメタクリル酸であり、好ましい塩は亜鉛ジアクリレートおよび亜鉛ジメタクリレートである。塩をそのまま形成することができるが、これは通常好ましくない。使用される塩の量は幅広い範囲の間、好ましくは、5 ~ 80 p h r (= ゴム 100 当たり)、より好ましくは 10 ~ 50 p h r で変更することができる。

【0030】

本発明はいずれの特定の加硫剤にも限定されない。加硫剤は好ましくは、過酸化物加硫剤である。好適な有機過酸化物架橋剤には、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3 および 2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン等がある。好ましい過酸化物硬化剤は、商品名バルカップ (Vulcup) 4

10

20

30

40

50

0 K E で入手可能なアルファー、アルファー - ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼンである。過酸化物硬化剤は 0.2 ~ 20 p h r 、好ましくは 1 ~ 10 p h r の範囲の量で好適に使用される。

【 0 0 3 1 】

共加硫することができる他のポリマー状材料には、例えば、エチレン / ビニルアセテートコポリマーがある。好適なエチレン / ビニルアセテートコポリマーは、ベイヤ - から商品名レバブレン (L e v a p r e n) で入手可能である。また、例えば、デュポンから商品名バマック (V a m a c) で入手可能なエチレン / メチルアクリレートコポリマーの記載も行う。

【 0 0 3 2 】

本発明により混合されるポリマー状材料の例として、以下のものを記載する :

エチレン - プロピレンコポリマー + N B R

エチレン - プロピレンコポリマー + H N B R

エチレン - プロピレンコポリマー + N B R + H N B R

E P D M + N B R

E P D M + H N B R

E P D M + N B R + H N B R

E P D M + エチレン - ビニルアセテートコポリマー

E P D M + N B R + エチレン / ビニルアセテートコポリマー

E P D M + H N B R + エチレン / ビニルアセテートコポリマー

E P D M + エチレン / メチルアクリレートコポリマー

E P D M + N B R + エチレン / メチルアクリレートコポリマー

E P D M + H N B R + エチレン / メチルアクリレートコポリマー

【 0 0 3 3 】

共加硫される 2 つのポリマー状材料の割合は、幅広い範囲にわたって、例えば、 90 : 10 ~ 10 : 90 の範囲で変更することができる。この割合は個々のポリマーの特性および共加硫された生成物の所望の特性に依存し、ルーチン的性質のいくつかの実験が最適の特性に到達するために必要とされてもよい。通常、この割合は、 80 : 20 ~ 20 : 80 の範囲であり、いくつかの目的のためには、 50 : 50 の割合が適当であってもよい。第 3 または第 4 のポリマー状材料が存在する場合には、各材料は少なくとも 10 p h r の量で存在することが予想される。

【 0 0 3 4 】

本発明の方法は、いろいろな構成要素を、最初は室温で混合することによって行われる。共加硫処理に影響する他の要素は、ポリマー状材料が硬化する速度である。最良の結果のために、ポリマー状材料はほぼ同じ速さで硬化することが望ましい ; さもなければ、実質的に一方のポリマー状材料の全部が、他方のポリマー状材料の十分な硬化が起こる前に、硬化しうる。このような場合には、共加硫は、ほとんどまたはまったく起こらない。硬化速度はポリマー状材料の選択によってある範囲に制御されうる。例えば、高含有量のエチリデンノルボルネンを有する E P D M は、低含有量のエチリデンノルボルネンを有する E P D M より速く硬化する。したがって、 E P D M の硬化を加速することが望ましい場合には、高含有量のエチリデンノルボルネンを有する E P D M を用いる。逆に、 E P D M の硬化速度を遅くすることが望ましい場合には、低含有量のエチリデンノルボルネンを有する E P D M を用いる。低 R D B を有する H N B R は、高 R D B を有するものより、ゆっくり硬化するので、硬化の加速が求められる場合には、より高い R D B を有する H N B R を用い、その逆もある。

【 0 0 3 5 】

本発明の組成物はまた、有効に調合する構成要素、例えば、活性および / または不活性充填剤、例えば、カーボンブラック、炭酸カルシウム、シリカ、クレイまたはタルク、酸化防止剤、可塑剤、処理オイル、処理助剤、ワックス、オゾン化防止剤、劣化防止剤、紫外線吸収剤、協力剤等を含んでもよい。

10

20

30

40

50

【0036】

本発明の組成物は例えば、自動車およびトラック用の補助駆動ベルト、例えばオルタネータ駆動ベルトにおいて、また特に低温での用途用のシールにおいて、多くの需要がある。

【0037】

本発明は以下の実施例でさらに例示される。

【実施例】

【0038】

(実施例1)

6つのランを行い、4つは比較であり、2つは本発明によるものであった。ラン1では、EPDM (BUNA EP T 6470 (EPDM 847X)) は、亜鉛ジアクリレート (サルトマー (Sartomer) 633) および過酸化物硬化剤 (バルカップ40KE) と混合し硬化した1つのエラストマーであった。ラン2は、1つのエラストマーが水素化ニトリルゴム (ターバン (Therban) C3446) である以外は同じであった。ラン3は、1つのエラストマーがHXRBRである以外は同じであった。ここで、HXRBRは、33重量%の結合アクリロニトリル含有量、5.0重量%のアクリル酸モノマー含有量、バランス1,3-ブタジエン、3.5%のRDBおよび77 (ML1+4'@100) のムーニー粘度を有していた。ラン4は、エラストマーがBUNA EP T 6470 (EPDM 847X) とターバン (Therban) C3446の50:50の混合物である以外は同じであった。

【0039】

ラン5および6は本発明によるものである。ラン5では、エラストマーは、40部のBUNA EP T 6470 (EPDM 847X)、40部のターバン (Therban) C3446および20部のHXRBRの混合物であった。ラン6では、エラストマーは、50部のBUNA EP T 6470 (EPDM 847X)、30部のターバン (Therban) C3446および20部のHXRBRの混合物であった。組成、混合条件および駆動したダイ・レオメーター、ストレスひずみおよびゲフマン低温剛性試験の結果を表1に与える。

【0040】

〔表1〕

ラン	1	2	3	4	5	6
BUNA EP T 6470 (EPDM 847X)	100			50	40	50
HERBAN C3446		100		50	40	30
HXRBR			100	0	20	30
SARTOMER 633 (SR633)	30	30	30	30	30	30
VULCUP 40KE	5	5	5	5	5	5

10

20

30

混合条件

ミキサー：6×12inch ミル（容量：1000）

30にセット

混合説明書：

0' - バンドゴム。3/4カット形成。

2' - ゆっくり“1B”(SR633)添加；3/4カット形成。

8' - ゆっくり“1C”添加；3/4カット形成。

11' - 除去および精製(6回)。

駆動したダイ・レオメーター(MDR)

硬化特性

1.7HZ 0.5°arc 170°、30分、200dNm

40

MH (d N. m)	54.7	29.94	46.37	43.06	63.11	67.72
ML (d N. m)	0.9	0.62	1.46	0.73	1.03	1.14
Delta MH-ML (d N. m)	53.8	29.32	44.91	42.33	62.08	66.59
ts 1 (分)	0.96	0.92	1.02	0.99	1.08	1.12
t' 50 (分)	2.18	2.40	1.44	2.34	2.17	2.18
t' 90 (分)	8.26	9.54	4.58	9.03	7.83	7.50

ストレスひずみ

(ダンベルズ (DUMBELLS))

10

170°Cでの硬化時間(分)	15	17	12	16	15	15
試験@23°C						
ストレス@100(MPa)	6.15	4.40	9.90	5.36	8.60	9.37
ストレス@200(MPa)		10.90	19.81	13.15	17.16	18.09
ストレス@300(MPa)		21.96	37.05			
最終張力(MPa)	12.04	29.13	38.75	19.52	21.97	20.35
最終伸び率(%)	165	351	319	255	243	221
ショア硬さ A2 Inst. (pts.)	69	67	79	72	81	82

20

ゲフマン低温剛性

硬化時間(分) @ 170°C	15	17	12	16	15	15
出発温度 - 60°C						
温度 @ T2 (°C)	-9	-17	-11	-9	-13	-13
温度 @ T5 (°C)	-25	-22	-17	-22	-22	-23
温度 @ T10 (°C)	-32	-23	-19	-24	-25	-27
温度 @ T100 (°C)	-60	-30	-41	-39	-55	-60

【0041】

30

ダイ・レオメーター駆動試験において、本発明によるラン5および6では、デルタMH-MLが高いことに注目すべきで、これは架橋が生じていることを示唆している。ストレスひずみ試験において、ラン5および6の生成物の最終引っ張り強度、最終伸び率およびショア硬さは、EPDM単独に比べて著しく優れており、ゲフマン低温剛性試験において、ラン5および6の生成物は、水素化ニトリルゴム単独に比べて著しく優れていることは注目すべきである。本発明の生成物は、EPDM単独に比べて物理特性において優れており、水素化ニトリルゴム単独に比べて低温特性において優れている。

【0042】

(実施例2)

ラン7～10はBUNA EP T 3950 (EPDM 585)をEPDMとして使用したこと以外は実施例1と同様にして行った。ラン7は1つのエラストマーとしてEPDMを有する比較例である。ラン8は比較例であり、そのエラストマーはHVNBRを含有しないEPDMとターバン(Therban)C3446の50:50の混合物である。ラン9および10は本発明によるものであり、ラン9は、40部のEPDM、40部のターバン(Therban)C3446および20部のHVNBRを有し、ラン4は、50部のEPDM、30部のターバン(Therban)C3446および20部のHVNBRを有する。混合条件は実施例1と同様であった。組成および結果を表2に与える。

【0043】

(表2)

40

ラン	7	8	9	10
BUNA EPT 3950 (EPDM 585)	100	50	40	50
THERBAN C3446		50	40	30
HXNBR		0	20	20
SARTOMER 633	30	30	30	30
VULCUP 40KE	5	5	5	5

MDR硬化特性

1 . 7 H Z 0 . 5 ° a r c 1 7 0 、 3 0 分、 2 0 0 d N m

10

MH (d N. m)	66.07	44.53	65.13	69.75
ML (d N. m)		0.53	0.80	0.80
Delta MH-ML (d N. m)	65.56	44.00	64.33	68.95
t _s 1 (分)	1.13	1.08	1.16	1.21
t ₅₀ (分)	3.48	2.83	2.53	2.60
t ₉₀ (分)	10.85	10.43	8.90	9.06

ストレスひずみ

(ダンベルズ (DUMBELLS))

20

170°C での 硬化 時間 (分)	18	17	16	16
試験 @ 23°C				
ストレス @ 100 (MPa)	11.05	8.71	9.12	10.45
ストレス @ 200 (MPa)		16.29	18.19	
ストレス @ 300 (MPa)				
最終張力 (MPa)	11.51	16.42	19.60	17.24
最終伸び率 (%)	103	201	213	170
ショア硬さ A2 Inst. (pts.)	77	71	81	81

ゲフマン低温剛性

30

硬化時間 (分) @ 170°C	18	17	16	16
出発温度 -60°C				
温度 @ T2 (°C)	-30	-20	-17	-18
温度 @ T5 (°C)	-34	-24	-24	-25
温度 @ T10 (°C)	-36	-26	-27	-30
温度 @ T100 (°C)	-51	-40	-55	-55

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
13 February 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/011963 A1

(51) International Patent Classification: C08L 23/16, 23/08, C08J 3/24, C08L 15/00, 9/02, 13/00

(21) International Application Number: PCT/CA02/01158

(22) International Filing Date: 29 July 2002 (29.07.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 2,355,578 31 July 2001 (31.07.2001) CA

(71) Applicant: BAYER INC. [CA/CA]; Patent Department, 1265 Vidal St. S., P.O. Box 3001, Sarnia, Ontario N7T 7M2 (CA).

(72) Inventor: VON HELLENS, Carl, Walter; 1953 Winslow Crescent, P.O. Box 484, Bright's Grove, Ontario N0N 1C0 (CA).

(74) Agent: SMART & BIGGAR; 55 Metcalfe Street, Suite 900, P.O. Box 2999, Station D, Ottawa, Ontario K1P 5Y6 (CA).

(81) Designated States (national): A11, AG, A12, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI1, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI1, GM, IIR, IIU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T1, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GR, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAIP patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NL, SN, TD, TG).

Declaration under Rule 4.17:
— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(iii)) for all designationsPublished:
with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



A1

(54) Title: COVULCANISATION OF POLYMERS

(57) Abstract: The invention relates to a method of co vulcanizing polymeric materials that differ from each other in solubility parameters and other properties in the presence of a, optionally hydrogenated, carboxylated nitrile rubber, a multivalent salt of an organic acid and a curing agent.

WO

03/011963

A1

WO 03/011963

PCT/CA02/01158

Covulcanisation of Polymers**FIELD OF THE INVENTION**

The invention relates to a method of covulcanizing polymeric materials 5 that differ from each other in solubility parameters and other properties in the presence of a, optionally hydrogenated, carboxylated nitrile rubber, a multivalent salt of an organic acid and a curing agent.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 Many polymeric materials find applications that impose multiple performance requirements on physical properties such as, for instance, tensile strength, elasticity and abrasion resistance, and also require the material to be effective over a wide temperature range. In seeking these desirable properties it is known to blend different polymers. This is not always easy, however. If 15 two polymers will not mix and bond with each other there are formed large domains of one polymer distributed in a continuous phase of the other polymer. In the absence of bonding between the two polymers, or if bonding occurs to only a limited extent, the discontinuous polymer does not contribute to the properties of the blend, and there is formed a product that has low modulus and 20 low tensile strength.

For example, ethylene/propylene rubber (EPR) is a copolymer of ethylene and propylene usually containing 50 to 75 parts of ethylene and the balance propylene. EPDM is a terpolymer of ethylene, propylene and a diene monomer, the diene monomer being hexadiene, dicyclopentadiene or, more 25 commonly, ethylidene norbornene. EPR and EPDM both have good heat resistance, good cold resistance, good ozone resistance and good weather resistance. Both have poor physical, abrasive and adhesive properties, however. Attempts have been made in the past to blend EPR or EPDM with other polymers, seeking to obtain a composition that has the good weather and 30 temperature properties of EPR or EPDM and also good physical properties of the other polymer. Difficulty has been encountered in blending the EPR or

WO 03/011963

PCT/CA02/01158

EPDM and other polymers, resulting in compositions that display no useful enhancement of properties.

SUMMARY OF THE INVENTION

5 The present invention provides a method for covulcanizing two or more polymeric materials which comprises admixing the two or more polymeric materials with an, optionally hydrogenated, carboxylated nitrile rubber (XNBR/HXNBR), a multivalent salt of an organic acid and a vulcanizing agent.

In another aspect the present invention provides a composition
10 comprising two or more different polymeric materials that have been admixed with an, optionally hydrogenated, carboxylated nitrile rubber, a multivalent salt of an organic acid and a vulcanizing agent.

DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

15 Different polymers have different solubility parameters. Solubility parameters correlate with polarity, and are measured in units of $(\text{cal.cm}^3)^{1/2}$. According to "The Elements of Polymer Science and Engineering", Academic Press Inc. 1982, by Alfred Rudin, Chapter 12 Polymer Mixtures, pages 428 to 445, nitrile rubber of 43% acrylonitrile content, for example, has a solubility
20 parameter of 10.53. Hydrogenated nitrile rubber of 43% acrylonitrile content has a solubility parameter of 10.71. These can be readily blended. EPR has a solubility parameter of about 8.1 EPDM has a solubility parameter of about 8.0, and these do not blend readily with nitrile rubber or hydrogenated nitrile rubber. Compatibility between polymers reduces as the difference in the solubility
25 parameters of the respective polymers approaches a value of 0.5 or greater, especially 2 or greater, and the invention finds application particularly for blending polymers which differ in solubility parameter by the value of 0.5 or more and in some instances by 2 or greater.

Because EPR and EPDM display good weather resistance, heat
30 resistance and cold resistance, it is desired to blend them with polymers that have good physical properties but whose weather resistance, heat resistance and cold resistance are not as good as desired. For example, accessory drive belts in automobile and trucks, such as alternator belts and the like, may be

WO 03/011963

PCT/CA02/01158

made from nitrile rubber or hydrogenated nitrile rubber. These display good physical properties for these applications. It is desired to increase the temperature range over which these can be used, however, so that the high temperature demands imposed by summer in Arizona, Nevada and New Mexico, and the low temperature demands imposed by winter in Alaska and Northern Alberta can be satisfied by the same material. In some embodiments of the invention, therefore, EPR or EPDM polymer is covulcanized with nitrile rubber, and in other embodiments EPR or EPDM is covulcanized with hydrogenated nitrile rubber each time in the presence of an, optionally

10 hydrogenated carboxylated nitrile rubber.

EPR's are well known. They are commercially available from Bayer under the trademark Buna and include examples bearing the designations EP T 2070 and EP G 5050. EP T 2070 is a copolymer of ethylene and propylene with an ethylene content of 70%, the balance propylene, a Mooney viscosity of 15 20 and containing no processing oil. EP G 5050 is a copolymer of ethylene and propylene with an ethylene content of 50%, balance propylene, a Mooney viscosity of 50 and containing no processing oil. EPR's with or without processing oil can be used in the invention but, for the most part, EPR's without processing oil are preferred.

20 Terpolymers of ethylene, propylene and ethylidene norbornene are commercially available, for example under the designations EP T 3950, EP T 6470 and EP T 2450. EP T 3950 has a viscosity in Mooney units of 30, a content of ethylidene norbornene of 9%, an ethylene content of 50% and contains no processing oil. EP T 6470 has a Mooney Viscosity of 60, a content 25 of ethylidene norbornene of 4%, an ethylene content of 70% and no processing oil. EP T 2450 has a Mooney viscosity of 20, a content of ethylidene norbornene of 4%, an ethylene content of 50% and no processing oil. EPDM's with or without processing oil can be used in the invention but, for the most part EPDM's without processing oil are preferred. Commercially available are 30 EPDM's with oil contents of 30, 50 and 100 per hundred parts by weight of rubber (phr).

As used throughout this specification, the term "nitrile polymer" or NBR is intended to have a broad meaning and is meant to encompass a copolymer

WO 03/011963

PCT/CA02/01158

having repeating units derived from at least one conjugated diene, at least one •,• -unsaturated nitrile and optionally further one or more copolymerizable monomers.

The conjugated diene may be any known conjugated diene, in particular 5 a C₄-C₆ conjugated diene. Preferred conjugated dienes are butadiene, isoprene, piperylene, 2,3-dimethyl butadiene and mixtures thereof. Even more preferred C₄-C₆ conjugated dienes are butadiene, isoprene and mixtures thereof. The most preferred C₄-C₆ conjugated diene is butadiene.

The •,• -unsaturated nitrile may be any known alpha, beta -unsaturated 10 nitrile, in particular a C₃-C₅ alpha, beta -unsaturated nitrile. Preferred C₃-C₅ alpha,beta-unsaturated nitriles are acrylonitrile, methacrylonitrile, ethacrylonitrile and mixtures thereof. The most preferred C₃-C₅ alpha,beta -unsaturated nitrile is acrylonitrile.

Preferably, the optionally hydrogenated NBR comprises in the range of 15 from 40 to 85 weight percent of repeating units derived from one or more conjugated dienes and in the range of from 15 to 60 weight percent of repeating units derived from one or more unsaturated nitriles. More preferably, the copolymer comprises in the range of from 60 to 75 weight percent of repeating units derived from one or more conjugated dienes and in the range of 20 from 25 to 40 weight percent of repeating units derived from one or more unsaturated nitriles. Most preferably, the copolymer comprises in the range of from 60 to 70 weight percent of repeating units derived from one or more conjugated dienes and in the range of from 30 to 40 weight percent of repeating units derived from one or more unsaturated nitriles.

25 Optionally, the optionally hydrogenated NBR may further comprise repeating units derived from one or more copolymerizable monomers, such as unsaturated carboxylic acids. Non-limiting examples of suitable unsaturated carboxylic acids are fumaric acid, maleic acid, acrylic acid, methacrylic acid and mixtures thereof. Repeating units derived from one or more copolymerizable 30 monomers will replace either the nitrile or the diene portion of the nitrile rubber and it will be apparent to the skilled in the art that the above mentioned figures will have to be adjusted to result in 100 weight percent. In case of the mentioned unsaturated carboxylic acids, the nitrile rubber preferably comprises

WO 03/011963

PCT/CA02/01158

repeating units derived from one or more unsaturated carboxylic acids in the range of from 1 to 10 weight percent of the rubber, with this amount displacing a corresponding amount of the conjugated diolefin.

Other preferred optionally further monomers are unsaturated mono- or 5 di-carboxylic acids or derivatives thereof (e.g., esters, amides and the like) including mixtures thereof.

Hydrogenated in this invention is preferably understood by more than 50 % of the residual double bonds (RDB) present in the starting nitrile polymer/NBR being hydrogenated, preferably more than 90 % of the RDB are 10 hydrogenated, more preferably more than 95 % of the RDB are hydrogenated and most preferably more than 99 % of the RDB are hydrogenated.

As used throughout this specification, the term "carboxylated nitrile polymer" or XNBR is intended to have a broad meaning and is meant to encompass a copolymer having repeating units derived from at least one 15 conjugated diene, at least one alpha,beta-unsaturated nitrile, at least one copolymerizable monomer having at least one carboxy function and optionally further one or more copolymerizable monomers.

The conjugated diene may be any known conjugated diene, in particular those already specified above.

20 The alpha, beta-unsaturated nitrile may be any known alpha, beta-unsaturated nitrile, in particular those already specified above.

The invention is not limited to a special copolymerizable monomer having at least one carboxy function. However, unsaturated carboxylic acids such as fumaric acid, maleic acid, acrylic acid, methacrylic acid and mixtures 25 thereof, or derivatives of unsaturated (e.g., esters, amides and the like, for example, an ester of an unsaturated acid, say ethyl, propyl or butyl acrylate or methacrylate) are preferred.

Preferably, the optionally hydrogenated XNBR comprises in the range of from 30 to 84.99 weight percent of repeating units derived from one or more 30 conjugated dienes and in the range of from 15 to 60 weight percent of repeating units derived from one or more unsaturated nitriles and in the range of from 0.01 to 10 weight percent of repeating units derived from one or more copolymerizable monomers having at least one carboxy function. More

WO 03/011963

PCT/CA02/01158

preferably, the copolymer comprises in the range of from 50 to 74.99 weight percent of repeating units derived from one or more conjugated dienes and in the range of from 25 to 40 weight percent of repeating units derived from one or more unsaturated nitriles and in the range of from 0.01 to 10 weight percent of repeating units derived from one or more copolymerizable monomers having at least one carboxy function. Most preferably, the copolymer comprises in the range of from 50 to 69.99 weight percent of repeating units derived from one or more conjugated dienes and in the range of from 30 to 40 weight percent of repeating units derived from one or more unsaturated nitriles and in the range of from 0.01 to 10 weight percent of repeating units derived from one or more copolymerizable monomers having at least one carboxy function.

Optionally, the optionally hydrogenated XNBR may further comprise repeating units derived from one or more copolymerizable monomers, such as a vinyl compound, for example, styrene, alpha-methylstyrene or a corresponding compound bearing an alkyl substituent on the phenyl ring, for instance, a p-alkylstyrene such as p-methylstyrene) including mixtures thereof. Repeating units derived from one or more copolymerizable monomers will replace either the nitrile or the diene portion of the nitrile rubber and it will be apparent to the skilled in the art that the above mentioned figures will have to be adjusted to result in 100 weight percent.

The XNBR can be hydrogenated in known manner. Hydrogenation is not always complete, however, and the degree of remaining unsaturation is expressed in terms of residual double bonds, or "RDB", being the number of carbon-carbon double bonds that remain in the copolymer after hydrogenation, expressed as a percentage of the carbon-carbon double bonds present in the copolymer prior to hydrogenation.

Hydrogenated in this invention is preferably understood as already defined above.

The Mooney viscosity of the rubber was determined using ASTM test D1646.

Past attempts to covulcanize an EPR or an EPDM and a nitrile rubber or a hydrogenated nitrile rubber have been unsuccessful. In accordance with the present invention, however, it is possible to covulcanize in the presence of a

WO 03/011963

PCT/CA02/01158

optionally hydrogenated carboxylated nitrile rubber, a multivalent salt of an organic acid and a vulcanizing agent.

A optionally hydrogenated carboxylated nitrile rubber, and a process for preparing it, are the subject of Canadian Patent Application Serial No. 5 2,304,501, filed April 10, 2000, which for the purpose of jurisdictions allowing for this procedure is hereby incorporated by reference. It is preferred that the optionally hydrogenated carboxylated nitrile rubber used in the present invention is in accordance with Patent Application Serial No. 2,304,501. Hydrogenated carboxylated nitrile rubbers in accordance with Application Serial 10 No. 2,304,501 are commercially available from Bayer under the trademark Therban XT. The amount of the optionally hydrogenated carboxylated nitrile rubber used in the method of this invention can vary between wide limits, say between 1.0 and 40 parts per hundred parts of rubber (phr), preferably between 5 and 25phr. The HXNBR is counted as part of the rubber. In the present 15 invention it is preferred that the optionally hydrogenated carboxylated nitrile rubber is indeed partially or fully hydrogenated.

For use in the present invention it is in particular preferred that the HXNBR has a nitrile content in the range 18 to 45wt%, an acid monomer content in the range 0.3 to 9wt%, an RDB not greater than 9.0% and a Mooney 20 viscosity in the range 35 to 120 (ML 1+4'@100°C). In one preferred HXNBR the nitrile is acrylonitrile, the diene is 1,3-butadiene and the acid is acrylic acid.

Another ingredient used in the method of this invention is a multivalent salt of an organic acid. Suitable multivalent cations are derived from metals, of which zinc, magnesium, calcium and aluminum are mentioned. As organic 25 acids there are mentioned saturated and unsaturated acids having up to 8 carbon atoms, preferably up to 6 carbon atoms. The preferred organic acids are acrylic and methacrylic acids and the preferred salts are zinc diacrylate and zinc dimethacrylate. It is possible to form the salt in situ, but this is not normally preferred. The amount of the salt used can vary between wide limits, 30 preferably in the range of from 5 to 80 phr (= per hundred rubber), more preferably between 10 and 50phr.

The invention is not limited to any specific vulcanizing agent. The vulcanizing agent is preferably a peroxide vulcanizing agent. Suitable organic

WO 03/011963

PCT/CA02/01158

peroxide crosslinking agents include dicumyl peroxide, di-t-butyl peroxide, benzoyl peroxide 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexyne-3 and 2,5-dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane and the like. A preferred peroxide curing agent is alpha, alpha -bis(tertiary butylperoxy)diisopropylbenzene, available under the 5 trademark Vulcup 40KE. The peroxide curing agent is suitably used in an amount in the range of from 0.2 to 20phr, preferably 1 to 10phr.

Other polymeric materials that can be covulcanized include, for example, ethylene/vinyl acetate copolymers. A suitable ethylene/vinyl acetate copolymer is available from Bayer under the trademark Levapren. Mention is also made 10 of ethylene/methylacrylate copolymers available, for instance, from DuPont under the trademark Vamac.

As examples of polymeric materials to be blended in accordance with the present invention there are mentioned the following:

ethylene-propylene copolymer + NBR
15 ethylene-propylene copolymer + HNBR
ethylene-propylene copolymer + NBR + HNBR
EPDM + NBR
EPDM + HNBR
EPDM + NBR + HNBR
20 EPDM + ethylene-vinyl acetate copolymer
EPDM + NBR + ethylene/vinyl acetate copolymer
EPDM + HNBR + ethylene/vinyl acetate copolymer
EPDM + ethylene/methyl acrylate copolymer
EPDM + NBR + ethylene/methyl acrylate copolymer
25 EPDM + HNBR + ethylene/methyl acrylate copolymer.

The ratio of two polymeric materials to be covulcanized can vary over wide limits, e.g. in the range of from 90:10 to 10:90. The ratio will depend upon the properties of the individual polymers and the desired properties of the covulcanized product, and some experimentation of a routine nature may be 30 required to arrive at optimum proportions. Usually the ratio will be in the range from 80:20 to 20:80 and for some purposes ratios of 50:50 may be appropriate. If a third or a fourth polymeric material is present, it is anticipated that each material will be present in an amount of at least 10phr.

WO 03/011963

PCT/CA02/01158

The method of the invention can be carried out by mixing the various ingredients, initially at room temperature. Another factor that influences the covulcanization process is the speed at which the polymeric materials cure. For best results it is desirable that the polymeric materials cure at about the same speed; otherwise it is possible that substantially all the one polymeric material will cure before any significant curing of the other polymeric material occurs. In such a case little or no covulcanization will occur. Curing speed can be controlled to some extent by selection of the polymeric material. For example, EPDM's with higher content of ethylidene norbornene cure more quickly than EPDM's with low content. If it is desired to accelerate the curing of EPDM, therefore, an EPDM with a higher content of ethylidene norbornene is used. Conversely, if it is desired to slow the curing rate an EPDM with lower content of ethylidene norbornene is used. HNBR's with low RDB cure more slowly than those with high RDB, so if accelerated curing is required an HNBR with a higher RDB is used, and vice versa.

The compositions of the invention may also include usual compounding ingredients such as active and/or inactive fillers, for example carbon black, calcium carbonate, silica, clay or talc, antioxidants, plasticizers, processing oils, processing aids, waxes, antiozonants, antidegradants, ultra violet absorbers, co-agents, and the like.

The compositions of the invention find many applications including, for example in accessory drive belts such as alternator drive belts for automobiles and trucks, and also in seals particularly for low temperature applications.

The invention is further illustrated in the following examples.

WO 03/011963

PCT/CA02/01158

EXAMPLES

Example 1:

Six runs were carried out, four comparative and two in accordance with the invention. In Run 1, an EPDM (BUNA® EP T 6470 (EPDM 847X)) was the sole elastomer that was admixed and cured with zinc diacrylate (Sartomer® 633) and peroxide curing agent (Vulcup® 40KE). Run 2 was identical, except that the sole elastomer was a hydrogenated nitrile rubber (Therban® C 3446). Run 3 was identical except that the sole elastomer was an HXNBR, which had a bound acrylonitrile content of 33wt% an acrylic acid monomer content of 5.0wt%, balance 1,3-butadiene, an RDB of 3.5% and a Mooney viscosity of 77 (ML 1+4'@100°C). Run 4 was identical, except that the elastomer was a 50:50 mixture of BUNA® EP T 6470 (EPDM 847X) and Therban® C 3446.

Runs 5 and 6 were in accordance with the invention. In Run 5 the elastomer was a mixture of 40 parts BUNA® EP T 6470 (EPDM 847X) 40 parts Therban® C 3446 and 20 parts of the HXNBR. In Run 6 the elastomer was a mixture of 50 parts BUNA® EP T 6470 (EPDM 847X), 30 parts Therban® C 3446 and 20 parts of the HXNBR. Compositions, mixing conditions and results in moving die rheometer, stress strain and Gehman low temperature stiffness tests are given in Table 1.

Table 1

	RUN					
	1	2	3	4	5	6
BUNA® EP T 6470 (EPDM 847X)	100			50	40	50
THERBAN® C 3446		100		50	40	30
HXNBR			100	0	20	30
SARTOMER® 633(SR 633)	30	30	30	30	30	
VULCUP® 40KE	5	5	5	5	5	5

WO 03/011963

PCT/CA02/01158

Table 1 cont.

MIXING CONDITIONS

MIXER: 6 X 12 inch Mill (Capacity: 1000)
 Set to 30oC

MIXING INSTRUCTIONS:

- 0' - Band rubber. Make $\frac{3}{4}$ cuts.
- 2' - slowly add "1B" (SR633); make $\frac{3}{4}$ cuts.
- 8' - slowly add "1C"; make $\frac{3}{4}$ cuts.
- 11' - remove and refine (6 passes).

MOVING DIE RHEOMETER (MDR)

CURE CHARACTERISTICS

1.7 Hz 0.5° arc 170°C, 30
 min, 200 dNm

MH (dN.m)	54.7	29.94	46.37	43.06	63.11	67.72
ML (dN.m)	0.9	0.62	1.46	0.73	1.03	1.14
Delta MH-ML (dN.m)	53.8	29.32	44.91	42.33	62.08	66.59
ts 1 (min)	0.96	0.92	1.02	0.99	1.08	1.12
t' 50 (min)	2.18	2.40	1.44	2.34	2.17	2.18
t' 90 (min)	8.26	9.54	4.58	9.03	7.83	7.50

STRESS STRAIN
(DUMBELLS)

Cure time at 170°C, (min)	15	17	12	16	15	15
Tested @ 23°C						
Stress @ 100 (MPa)	6.15	4.40	9.90	5.36	8.60	9.37
Stress @ 200 (MPa)		10.90	19.81	13.15	17.16	18.09
Stress @ 300 (MPa)			21.96	37.05		
Ultimate Tensile (MPa)	12.04	29.13	38.75	19.52	21.97	20.35
Ultimate Elongation (%)	165	351	319	255	243	221
Hard. Shore A2 Inst.(pts.)	69	67	79	72	81	82

GEHMAN LOW TEMP

STIFFNESS

Cure time @ 170oC (min)	15	17	12	16	15	15
Start Temperature: -60oC.						
Temperature @ T2 (oC)	-9	-17	-11	-9	-13	-13
Temperature @ T5 (oC)	-25	-22	-17	-22	-22	-23
Temperature @ T10 (oC)	-32	-23	-19	-24	-25	-27
Temperature @ T100 (oC)	-60	-30	-41	-39	-55	-60

5 In the moving die rheometer test it is noteworthy that in Runs 5 and 6 in accordance with the invention Delta MH-ML is high, which suggests that

WO 03/011963

PCT/CA02/01158

crosslinking is occurring. In the stress strain tests it is noteworthy that the ultimate tensile strength, ultimate elongation and Shore hardness of the products of Runs 5 and 6 are markedly superior to that of EPDM alone, and in the Gehman low temperature stiffness test the products of Runs 5 and 6 are 5 markedly superior to hydrogenated nitrile rubber alone. The products of the invention are superior in physical properties to EPDM alone and are superior in low temperature properties to hydrogenated nitrile rubber alone.

Example 2:

Runs 7 to 10 were carried out in similar manner to Example 1, but 10 using BUNA EP T 3950 (EPDM 585) as the EPDM. Run 7 is comparative, with the EPDM as the sole elastomer. Run 8 is comparative, the elastomer being a 50:50 blend of the EPDM and Therban® C 3446, with no HXNBR. Runs 9 and 10 are in accordance with the invention, Run 9 with 40 parts 15 EPDM, 40 parts Therban® C 3446 and 20 parts of the HXNBR and Run 4 with 50 parts EPDM, 30 parts Therban® C 3446 and 20 parts of the HXNBR. The mixing conditions were the same as in Example 1. Compositions and results are given in Table 2.

Table 2

	RUN			
	7 100	8 50	9 40	10 50
BUNA EPT 3950 (EPDM 585)				
THERBAN C 3446		50	40	30
HXNBR		0	20	20
SARTOMER 633	30	30	30	30
VULCUP 40KE	5	5	5	5
MDR CURE CHARACTERISTICS				
1.7 Hz, 0.50arc, 170°C, 30 min, 200 cNm				
MH (dN.m)	66.07	44.53	65.13	69.75
ML (dN.m)		0.53	0.80	0.80
Delta MH-ML (dN.m)	65.56	44.00	64.33	68.95
ts 1 (min)	1.13	1.08	1.16	1.21
t' 50 (min)	3.48	2.83	2.53	2.60
t' 90 (min)	10.85	10.43	8.90	9.06

WO 03/011963

PCT/CA02/01158

Table 2 cont.

STRESS STRAIN (DUMBBELLS)	18	17	16	16
Cure Time at 170°C, (min)				
Tested @ 23°C				
Stress @ 100 (MPa)	11.05	6.71	9.12	10.45
Stress @ 200 (MPa)		16.29	18.19	
Stress @ 300 (MPa)				
Ultimate Tensile (MPa)	11.51	16.42	19.60	17.24
Ultimate Elongation (%)	103	201	213	170
Hard. Shore A2 Inst. (pts.)	77	71	81	81
GEHMAN LOW TEMP STIFFNESS				
Cure time @ 170°C (min)	18	17	16	16
Start Temperature: -60°C				
Temperature @ T2 (°C)	-30	-20	-17	-18
Temperature @ T5 (°C)	-34	-24	-24	-25
Temperature @ T10 (°C)	-36	-26	-27	-30
Temperature @ T100 (°C)	-51	-40	-55	-55

WO 03/011963

PCT/CA02/01158

CLAIMS:

1. A method for covulcanizing two or more polymeric materials which comprises admixing the two or more polymeric materials with an, optionally hydrogenated, carboxylated nitrile rubber, a multivalent salt of an organic acid and a vulcanizing agent.
2. A method according to claim 1 wherein the polymeric materials to be covulcanized differ from each other in solubility parameters by 0.5(cal cm³)^{1/2} or greater.
3. A method according to claim 1 or 2 wherein one of the polymeric materials is an ethylene/propylene rubber or an ethylene-propylene-ethylidene norbornene terpolymer.
4. A method according to any one of claims 1 to 3 wherein one of the polymeric materials is a nitrile rubber or a hydrogenated nitrile rubber.
5. A method according to any one of claims 1 to 4 wherein one of the polymeric materials is an ethylene/vinyl acetate copolymer or an ethylene/methyl acrylate copolymer.
6. A method according to any one of claims 1 to 5 wherein the multivalent salt of an organic acid is zinc diacrylate or zinc dimethacrylate.
7. A method according to any one of claims 1 to 6 wherein the vulcanizing agent is a peroxide vulcanizing agent.
8. A method according to any one of claims 1 to 7 wherein the, optionally hydrogenated, carboxylated nitrile rubber is present in from 1.0 to 40 parts by weight per hundred parts by weight of polymers to be covulcanized including the amount of hydrogenated carboxylated nitrile rubber.
- 25 9. A covulcanized composition comprising two or more polymeric materials that differ from each other in solubility parameter that are covulcanized by means of a, optionally hydrogenated, carboxylated nitrile rubber, a multivalent salt of an organic acid and a peroxide curing agent.

WO 03/011963

PCT/CA02/01158

10. A composition according to claim 11 wherein one of the polymeric materials is an ethylene-propylene-ethylidene norbornene copolymer and the other is a nitrile rubber or a hydrogenated nitrile rubber.

11. A vulcanized composition according to claim 9 or 10 in the form of
5 an accessory drive belt for automotive use or a seal.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/CA 02/01158
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C08L23/16 C08L23/08 C08J3/24 C08L15/00 C08L9/02 C08L13/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C08L C08J C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01 85834 A (VON HELLENS CARL WALTER ;BAYER INC (CA)) 15 November 2001 (2001-11-15) abstract; claims 1-16 the whole document ---	1-4, 6-11
X	EP 0 784 075 A (CONTITECH ANTRIEBSSYSTEME GMBH) 16 July 1997 (1997-07-16) abstract; claims 1-7 page 1, line 3-58 page 2; table 1 ---	1-4, 6-11
X	WO 96 13544 A (GATES RUBBER CO) 9 May 1996 (1996-05-09) abstract; claims 1-12 page 5; claim 29 ---	1-11
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
B earlier document but published on or after the international filing date		
L document which may throw doubts on novelty, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or sale of the invention		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but which may understand the principle or theory underlying the invention		
X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or inventive when the document is taken alone		
Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents or with common general knowledge and the combination being obvious to a person skilled in the art.		
8 document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
7 November 2002		18/11/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5016 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bergmans, K

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/CA 02/01158
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 04098 A (JAMINSON BRIAN ;JOERGENSEN VIVI BJORRE (DK); ROULUNDS FABRIKER AS) 27 January 2000 (2000-01-27) abstract; claims 1-15	1-7, 9-11
X	EP 1 083 197 A (BAYER AG) 14 March 2001 (2001-03-14) abstract; claims 1-13 page 3, line 10, 53-58 page 4, line 48-51 page 5, line 40	1-11
A	WO 96 32430 A (INTERFACE INC) 17 October 1996 (1996-10-17) abstract; claims 1-66 the whole document	1-11

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No.
PCT/CA 02/01158

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0185834	A	15-11-2001	AU 5810801 A WO 0185834 A1	20-11-2001 15-11-2001
EP 0784075	A	16-07-1997	DE 19547025 A1 BR 9612132 A CZ 9801653 A3 DE 59602906 D1 DE 59606877 D1 WO 9722663 A1 WO 9722662 A1 EP 0784075 A1 EP 0866836 A1 EP 0866834 A1	19-06-1997 13-07-1999 14-10-1998 30-09-1999 13-06-2001 26-06-1997 26-06-1997 16-07-1997 30-09-1998 30-09-1998
WO 9613544	A	09-05-1996	US 5610217 A AT 218153 T AU 689351 B2 AU 4143096 A BR 9506433 A CA 2180265 A1 CN 1139943 A ,B CZ 9601913 A3 DE 69526845 D1 DK 737228 T3 EP 1205515 A1 EP 0737228 A1 HU 75173 A2 JP 9500930 T KR 230645 B1 PL 182802 B1 RU 2141979 C1 WO 9613544 A1 ZA 9509207 A	11-03-1997 15-06-2002 26-03-1998 23-05-1996 02-09-1997 09-05-1996 08-01-1997 11-06-1997 04-07-2002 23-09-2002 15-05-2002 16-10-1996 28-04-1997 28-01-1997 15-11-1999 29-03-2002 27-11-1999 09-05-1996 07-11-1996
WO 0004098	A	27-01-2000	AU 4770299 A WO 0004098 A1	07-02-2000 27-01-2000
EP 1083197	A	14-03-2001	DE 19942743 A1 EP 1083197 A2 JP 2001151939 A	08-03-2001 14-03-2001 05-06-2001
WO 9632430	A	17-10-1996	US 5506308 A AU 5481896 A JP 11503483 T WO 9632430 A1	09-04-1996 30-10-1996 26-03-1999 17-10-1996

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

F ターム(参考) 4F070 AA04 AA07 AA12 AA13 AA15 AA16 AC42 AC44 AC56 AE08
GA05