

(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2004-526009

(P2004-526009A)

(43) 公表日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 13/00
C08K 5/09
C08K 5/10
C08K 5/5415

F I

C O 8 L 13/00
 C O 8 K 5/09
 C O 8 K 5/10
 C O 8 K 5/5415

テーマコード (参考)

4 J O O 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2002-558418 (P2002-558418)
 (86) (22) 出願日 平成14年1月4日 (2002.1.4)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年7月16日 (2003.7.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/000027
 (87) 国際公開番号 W02002/057350
 (87) 国際公開日 平成14年7月25日 (2002.7.25)
 (31) 優先権主張番号 101 02 047.3
 (32) 優先日 平成13年1月17日 (2001.1.17)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 591063187
 バイエル アクチエンゲゼルシャフト
 ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン (番地なし)
 D-51368 Leverkusen, Germany
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (74) 代理人 100122345
 弁理士 高山 繁久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ローラーカバー用ゴム混合物

(57) 【要約】

本発明は、カルボキシル化ニトリルゴム、アクリル酸金属塩、液状アクリレート、シラン、および任意にさらなる添加剤を含有するゴム混合物に関する。本発明は、該ゴム混合物の製造方法およびあらゆる種類の成形品、特にローラーカバーでの使用にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 1 種またはそれ以上のカルボキシル化ニトリルゴム、
b) 1 種またはそれ以上のアクリル酸金属塩、
c) 適当な場合には担体に適用されている、1 種またはそれ以上の液状アクリレート、
d) 1 種またはそれ以上のシラン 0.01 ~ 8 phr、および
e) 適当な場合には、他の添加剤および / またはフィラー
を含んでなるゴム混合物。

【請求項 2】

カルボキシル化ニトリルゴムが、カルボキシル化 NBR、部分水素化カルボキシル化 NBR、および完全水素化カルボキシル化 NBR の群、またはこれらの群の中の 2 種若しくはそれ以上の混合物から選ばれていることを特徴とする、請求項 1 に記載のゴム混合物。 10

【請求項 3】

アクリル酸金属塩が、ジアクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛またはこれらの混合物であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のゴム混合物。

【請求項 4】

液状アクリレートが、ブタンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートまたはこれらの混合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のゴム混合物。

【請求項 5】

使用シランが、ビニルシランを含んでなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のゴム混合物。 20

【請求項 6】

ケイ酸塩フィラー、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化マグネシウムまたはこれら成分の 2 種若しくはそれ以上の混合物を含んでなることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のゴム混合物。

【請求項 7】

加硫遅延剤および / または加硫促進剤を含んでなることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のゴム混合物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のゴム混合物を含んでなる架橋性ゴム混合物。 30

【請求項 9】

成分を、混合集成装置内で混合することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の混合物の製造方法。

【請求項 10】

使用架橋剤が、パーオキシドを、適当な場合には過酸化亜鉛と組合せて含んでなることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の混合物の架橋方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の方法で得られる架橋混合物。

【請求項 12】

あらゆる種類の成形品を製造するための、請求項 1 ~ 8 または請求項 11 のいずれかに記載のゴム混合物の使用。 40

【請求項 13】

ローラーカバーの製造のための、請求項 12 に記載の使用。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 8 または請求項 11 のいずれかに記載のゴム混合物を使用して製造することができる成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルボキシル化ニトリルゴム、アクリル酸金属塩、液状アクリレート、シラン、およびまた適当な場合には他の添加剤を含んでなるゴム混合物、その製造方法、並びにあらゆる種類の成形品、特にローラーカバーのためのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ゴムカバーを有するローラーは、印刷および織物産業を含む多くの分野、装置、例えばファックス機、並びにスチールおよび紙の産業において使用されている。

先行出願 DE-A-199 42 743 は、ニトリルゴム、アクリル酸金属塩、液状アクリレート、シラン、およびまた適当な場合には他の添加剤を含んでなるゴム混合物、その製造方法、並びにあらゆる種類の成形品、特にローラーカバーのためのその使用を開示している。しかしながらカルボキシル化ニトリルゴムは、開示されていない。 10

【0003】

特にスチールおよび紙の産業においてローラーカバーは、極度の応力にさらされている。以下の性質の特定の組合せは、これらのカバーに要求される：

- ・低い圧縮永久歪、
- ・低い摩耗、
- ・使用媒体中での低い膨潤度、
- ・良好な耐熱性および良好な耐化学薬品性、
- ・カバー / 金属基材の優れた接着、
- ・荷重下の低い温度上昇。

20

【発明の開示】

【0004】

私達は、ニトリルゴム、およびまたアクリル酸金属塩、液状アクリレートおよびシランを含んでなるゴム混合物が、ローラー上のゴムカバーのための出発物質として特に適していることを見出した。

それゆえ本発明は、

- a) 1種またはそれ以上のカルボキシル化ニトリルゴム、
 - b) 1種またはそれ以上のアクリル酸金属塩、
 - c) 適当な場合には担体に適用されている、1種またはそれ以上の液状アクリレート、
 - d) 1種またはそれ以上のシラン 0.01 ~ 8 phr、および
 - e) 適当な場合には、他の添加剤および / またはフィラー
- を含んでなるゴム混合物を提供する。

30

【発明を実施するための形態】

【0005】

ニトリルゴムは、ジエン-(メタ)アクリロニトリルコポリマーである。ここで好ましいジエンは、イソプレン、および特にブタジエンである。コポリマー中のアクリロニトリルおよび / またはメタクリロニトリルの共重合単位含有量は、5 ~ 60 質量%、好ましくは 10 ~ 50 質量%である。

この用語は、明白に、水素化ニトリルゴムも含む。本発明の目的のために「水素化ニトリルゴム」または「HNBR」とは、その C = C 二重結合が、選択水素化、部分水素化または完全水素化されている（即ち、C - N 三重結合は水素化されていない）ニトリルゴムを意味する。好ましい水素化ニトリルゴムは、ブタジエン誘導 C = C 二重結合に対する水素化度が、75%、好ましくは少なくとも 95%、特に少なくとも 98% であるものである。水素化度は、NMR 分光法および IR 分光法により測定することができる。 40

【0006】

カルボキシル化ニトリルゴムは、酸 (-COOH) またはエステル (-COOR) 側基を有するニトリルゴムである。これらのカルボキシル化ニトリルゴムの製造は、例えば EP-A1-0 933 381 または US-A-5,157,083 に記載されている。しかしながら CA-2,304,501 に記載されているカルボキシル化ニトリルゴムが、特に適している。

【0007】

50

ニトリルゴムの水素化は既知である ; US-A-3 700 637、DE-A-2 539 132、DE-A-3 046 008、DE-A-3 046 251、DE-A-3 227 650、DE-A-3 329 974、EP-A-111 412、FR-B-2 540 503。水素化ニトリルゴムは、高い引裂伝ぱ抵抗、低い摩耗、圧縮および引張応力後の低い残留変形並びに良好な耐油性を有し、特に著しい耐熱性および耐酸化性を有する。それゆえ本発明の目的のために、水素化カルボキシル化ニトリルゴムが好ましい。CA-2,304,501 に記載されている水素化カルボキシル化ニトリルゴムが、まさに適している。

【 0 0 0 8 】

好ましいものはまた、カルボキシル化ニトリルゴムが、カルボキシル化 N B R、部分水素化カルボキシル化 N B R、および完全水素化カルボキシル化 N B R の群、またはこれらの群の中の 2 種若しくはそれ以上の混合物から選ばれている混合物である。

適当なニトリルゴムは、一般に 25 ~ 100 MU、特に 40 ~ 80 MU のムーニー粘度 (DIN 53 523, ML 1+4) を有する。

【 0 0 0 9 】

ニトリルゴムを含む混合物にアクリル酸金属塩を添加することは、既知である。適当なアクリル酸塩は、未置換または置換形態であり得る。置換アクリル酸塩の例は、メタクリル酸塩である。

適当なアクリル酸塩は、EP-A1-0 319 320 (特に第3頁第16 ~ 35行)、US-A-5 208 294 (特に第2欄第25 ~ 40行)、US-A-4 983 678 (特に第2欄第45 ~ 62行) から当業者に知られている。ここでは、アクリル酸亜鉛、ジアクリル酸亜鉛およびジメタクリル酸亜鉛が、特に挙げられる。

アクリル酸金属塩をスコーチ防止剤と共に使用することが有利であり得る。ここで、ヒンダードフェノール、例えばメチル置換アミノアルキルフェノール、特に 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ジメチルアミノメチルフェノールを使用することができる。

【 0 0 1 0 】

液状アクリレートについて、室温で液状であり、当業者に既知のあらゆるアクリレートを使用することができる。

特に好ましいものは、トリメチロールプロパントリメタクリレート (T R I M)、ブタンジオールジメタクリレート (B D M A) およびエチレングリコールジメタクリレート (E D M A) である。

【 0 0 1 1 】

物質を容易に混合するために、液状アクリレートを担体に結びつけた後で、液状アクリレートを使用することが有利であり得る。使用し得る担体の例は、シリケート、沈降シリカ、粘土、カーボンブラック、タルクまたはポリマーである。担体 5 ~ 50 質量 % を有する混合物を、一般に使用する。

【 0 0 1 2 】

シランを強化添加剤として使用することは、先行技術である。パーオキシド架橋のために、ビニルシラン、例えばビニルトリメトキシシランまたはビニルトリス (2 -メトキシエトキシ) シランが使用される。これらのシランは市販されている。

これらシランの使用量は、0.01 ~ 10 phr の範囲、好ましくは 1 ~ 3 phr の範囲である。

phr は、ゴム 100 質量部あたりの質量部を意味する。

【 0 0 1 3 】

明らかに、様々なシランの混合物も使用することができる。

シランの全量、またはその一部の量を担体に適用した形態で使用する事が、有利であり得る。

ここで適当な担体は、本発明で開示されているあらゆるフィラーであり、これらは、適当な場合には前処理されている。

【 0 0 1 4 】

使用し得る他の添加剤の例は、当業者に既知の加硫活性化剤、特に金属酸化物、例えば酸化亜鉛または酸化マグネシウム、酸化防止剤、例えばアルキル置換ジフェニルアミン、メ

10

20

30

40

50

ルカプトベンズイミダゾール、不飽和エーテル、例えば Vulkazon(商標) AFD (Bayer AG, ドイツ)、または環式不飽和アセタール、例えば Vulkazon(商標) AFS/LG (Bayer AG, ドイツ) である。以下の他の添加剤が挙げられる：

- ・可塑剤、特にカルボン酸エステル、例えばセバシン酸およびその誘導体、またはトリメリト酸およびその誘導体、
- ・加工助剤、特にステアリン酸およびその誘導体、例えばステアリン酸亜鉛、またはポリマー、例えばポリエチレン-ビニルアセテート (Levapren(商標) AFD、Bayer AG, ドイツ) またはポリエチレン-ビニルアクリレート (VAMAC(商標)、DuPont)。

【0015】

フィラーを本発明の混合物に導入することが有利であり得る。これらは、非強化性または強化性であり得る。 10

フィラーとして挙げることができる例は、以下のものである：

- ・カーボンブラック、例えば MT、GPF、SFR、および特に FEF カーボンブラック、
- ・金属酸化物、例えば二酸化チタン（特に白色顔料として）、
- ・シリケート、例えばナトリウムアルミニウムシリケート、
- ・シリカ、特に沈降シリカ、

活性フィラーとして知られているフィラー、例えば Bayer AG, 1992, レーフエルクーゼンにより発行されている "Handbuch fuer die Gummiindustrie (ゴム産業用ハンドブック)" 第535頁に公表されている ISO 5794, 付録 D-第1部 に提案されているようなフィラー 20

- ・粘土、マイカ、タルク。

顔料も添加し得る。

【0016】

混合物の各成分量は、混合物の予定する使用に依存し、いくつかの予備実験により決定することができる。

一般的な物質の使用量は、以下の通りである（それぞれ、p h r = ゴム 100 質量部あたり）：

- ・アクリル酸金属塩 10 ~ 120 p h r、好ましくは 10 ~ 85 p h r、特に 20 ~ 65 p h r、 30
- ・液状アクリレート 5 ~ 80 p h r、特に 20 ~ 60 p h r（各場合、担体無しで計算）
- ・酸化防止剤 0 ~ 4 p h r、
- ・遅延剤 0 ~ 2 p h r、
- ・金属酸化物（例えば ZnO）30 p h r、
- ・フィラー（好ましくは活性フィラー）0 ~ 150 p h r、
- ・シラン 0 ~ 10 p h r、
- ・可塑剤 0 ~ 20 p h r、
- ・加工助剤 0 ~ 2 p h r。

【0017】

本発明は、本発明のゴム混合物を含んでなる架橋性ゴム混合物、およびまた成分を混合集成装置内で混合することを特徴とする本発明のゴム混合物および架橋性ゴム混合物の製造方法をさらに提供する。 40

【0018】

混合物を、有利には、実験室用混練機（例えば Krupp Elastomertechnik, ハンブルグからの GK 1,5 E）内で、水温を 10 ~ 50 の範囲に冷却し、ブレード回転速度範囲 50 ~ 70 r p m、ラム圧 6 b a r、混練室容積を基準に 50 ~ 95 % の範囲の混練機充填レベルで製造する。

有利な混合順序は、以下の通りである：ゴムを充填し、運転時間 0.5 ~ 5 分後に残りの成分を添加し、バッチ温度 < 130 で混練機から取出す。好ましくは続いてパーオキシ 50

ドを、ロールミル (Krupp, Elastomertechnik, ハンブルグ、ロール直径 200 mm、作動幅 350 mm) 上で水温 10 ~ 50 に冷却しながら組み込む。

【0019】

本発明の混合物から架橋性混合物を製造するために、架橋剤を本発明のゴム混合物に添加する。適当な架橋剤は、パーオキシド系およびパーオキシド系と過酸化亜鉛との組合せである (担体上またはポリマーに結合、活性成分含有量 30 ~ 50 %)。

【0020】

好ましいパーオキシド系は、以下のものを包含する：

ジアルキルパーオキシド、

ケタールパーオキシド、

アラルキルパーオキシド、

パーオキシドエーテル、

パーオキシドエステルなど、

ジ-*t*-ブチルパーオキシド、

ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、

ジクミルパーオキシド、

2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、

2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-3-ヘキセン、

1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、

ベンゾイルパーオキシド、

t-ブチルクミルパーオキシド、および

t-ブチルペルベンゾエート。

10

20

【0021】

パーオキシド量は、ゴムを基準に 1 ~ 10 phr の範囲、好ましくは 4 ~ 8 phr の範囲である。過酸化亜鉛量は、ゴムを基準に 1 ~ 10 phr の範囲、好ましくは 4 ~ 8 phr の範囲である。パーオキシドと過酸化亜鉛との組合せは、一般に、高レベルの架橋および硬度を与える。架橋は、温度 100 ~ 200、好ましくは 130 ~ 180、適当な場合には圧力 10 ~ 200 bar で生じ得る。架橋後に、加硫を高温で熱調節し得る。

【0022】

パーオキシドを、有利にはポリマー結合形態でも使用し得る。この種の系は、市販されており、例えば Rhein Chemie Rheinau GmbH, ドイツからの Polydispersion T(VC)D-40 P (= ポリマー結合ジ-*t*-ブチルパーオキシイソプロピルベンゼン) である。

架橋を、高エネルギー放射によっても達成することができる。

30

【0023】

本発明の目的のために架橋とは、物質をソックスレーヘッド内でトルエンを抽出剤として使用する 10 時間の抽出に付した場合、抽出画分量が、ゴムを基準に 10 質量%未満、好ましくは 5 質量%未満しか達しないことを意味する。

架橋剤の理想量は、予備実験により容易に決定することができる。ここで、パーオキシドの必要量は、ゴムの残留二重結合含有量に間接的に比例することが知られている。

【0024】

使用する混合ユニットは、ゴム用であり、当業者に既知のあらゆる混合ユニット、特に混練機およびロールを含み得る。

ここで、ゴムの劣化が混合手順中に生じないように注意する必要がある。混合手順中に冷却することが有利であり得る。スコーチを避けるために、パーオキシドおよびまた過酸化亜鉛は、しばしば最終成分として、適当な場合には別の混合手順で添加される。

40

【0025】

本発明は、あらゆる種類の成形品、特にローラー用カバー、まさに紙、織物、印刷およびスチール産業のためのローラー用カバーを製造するための、本発明のゴム混合物の使用も提供する。

【0026】

50

ローラーは、一般に可変直径を有する金属コアから構成される。金属コアは、一般に様々な組成のスチールから構成され、これに架橋性ゴム混合物が、先行技術の方法により取り付けられ、次いで架橋される。ここで重要な因子は、カバー／金属の良好な接着およびカバー内での良好な接着である。カバー／金属接着を、カップリング剤、例えばハロゲン化ポリマーの分散液／溶液により、適当な場合には架橋剤／フィラー／顔料を用いて、向上させることが有利であり得る。これらの物質は市販されている。

【 0 0 2 7 】

本発明のゴム混合物は、ローラー用途に特に適している。なぜなら架橋するとそれらは、高い使用温度でさえ 20 ショア D (DIN 53 506) を超える範囲の優れた硬度および優れた機械的性質と、摩耗、熱、水および基本的化学薬品に対する良好な耐性とを併せ持つからである。先行技術は、この釣り合いのとれた性質プロファイルを達成できていない。当然、本発明の混合物は、他の成形品、例えば異形材、伝動ベルト、リング、ガスケット、制動要素などの製造のためにも適している。

10

それゆえ本発明は、本発明のゴム混合物を使用して製造することができる成形品、特にローラーおよび伝動ベルトも提供する。

【 0 0 2 8 】

本発明の混合物の性質を、他のポリマー、例えば B R、N R、I I R、I R、E P D M、E P M、C R、S B R、A E M、A C M またはフルオロポリマーを添加することにより精密に調整し得ることは、当業者にとって明らかであろう。

【 実施例 】

20

【 0 0 2 9 】

以下の実施例は、本発明を説明するために役立つが、本発明を制限する意図ではない。

試験法

【 表 1 】

残留二重結合含有量	I R 分光法
ムーニー粘度 (ML 1+4 (100°C))	ASTM D 1646 (MU 用)
揮発分 (質量%)	ASTM D 1416
灰分 (質量%)	ASTM D 1416
アクリロニトリル (A C N) 含有量 (質量%、ポリマー中に結合)	以下に明記

30

【 0 0 3 0 】

A C N 測定法の簡単な説明

分析の際にゴムを、900 で触媒上酸素流中で熱分解する。銅還元反応器で、未消費酸素を吸い込み、形成した N O - X ガスを窒素に還元する。次いで分析ガス流中に存在する C O₂ を、N a₂ C O₃ / N a O H トラップで除去し、存在する水を M g C l O₄ トラップ中で除去する。キャリアガス流に対する分析ガスの熱伝導性の変化は、試料の窒素含有量の尺度である。

40

【 0 0 3 1 】

上記方法のための装置

- ・ Fisons NA 2000 タンパク質分析機
- ・ Sartorius Micro 微量天秤
- ・ NA 2000 との接続器および天秤接続器を有する Digital DECpc Lpx 433 dx 評価ユニット、および EAGER 200 ソフトウェア

上記方法のための化学薬品および溶媒

メチオニン、Hekatech

【 0 0 3 2 】

本発明のための混合仕様成分

50

【表 2】

Therban® 試用品 KA 8837	Bayer AG	RDB 20%, ACN 34% 55 MU	
Therban® C 3446	Bayer AG	RDB 4%, ACN 34% を有する HNB R、58 MU	
Therban XT 試用品 KA 8889	Bayer AG	RDB 3.5%, ACN 32% を有する HN BR、74 MU、カルボン酸 5%	
活性酸化亜鉛 酸化マグネシウムペースト	Bayer AG Treffert Rheinau GmbH	活性酸化亜鉛 酸化マグネシウムペースト	10
Rhenofit DDA-70	Rhein Chemie Rheinau GmbH	ジフェニルアミン誘導体	
Vulkanox® ZMB 2	Bayer AG	亜鉛メチルカルバトベンズイミダゾール	
Tronox® R-UF	McGee	二酸化チタン、ルチル型	
Vulkasil® S	Bayer AG	沈降シリカ	
Sartomer SR633	Sartomer	ジメタクリル酸亜鉛と遅延添加剤	20
Sartomer SR634	Sartomer	ジメタクリル酸亜鉛と遅延添加剤	
Rhenofit® TRIM/S	Rhein Chemie Rheinau GmbH	シリカ(30%)に結び付けられたトリメチロール フロハントリメタクリレート(70%)	
Ethanox 703	Albemarle, BE	2,6-ジ-tert-ブチル-4-(ジメチルアミノ)フェノール	
Polydispersion	Rhein Chemie	ホリマーに結び付けられた、ジ(t-ブチル	
T (VC) D-40 P	Rheinau GmbH	パーオキシジフェニルベンゼン	
過酸化亜鉛、55%	Riedel de Haan	過酸化亜鉛 (ワイヤー上)	
Sliquest RC-1 (シリコン)	UCC	ビニルシリコン	30
Armeen 18D	Flexys	オクタジールアミン	

【0033】

混合物の製造

混合物を、GK 1,5 E 実験室用混練機 (Krupp Elastomertechnik, ハンブルグ) 内で、水を 50 に冷却し、ブレード回転速度 50 rpm、ラム圧 6 bar、混練室容積を基準に 70 ~ 80 % の混練機充填レベルで製造した。

混合順序：ゴム、および運転時間 1 分後に残りの成分を添加し、バッチ温度 < 130 で混練機から取出す。次いでパーオキシドを、ロールミル (Krupp, Elastomertechnik, ハンブルグ、ロール直径 200 mm、作動幅 350 mm) 上、40 の冷却水温で組み込んだ。

機械的性質を測定するためのブラックを、規定条件下で加硫プレス (Krupp, Elastomertechnik) 内のテフロンフィルム間において架橋 / 加硫した。

【0034】

混合物の試験

【表 3】

<u>値：</u>	<u>単位</u>	<u>性質：</u>	<u>試験標準：</u>
ML-1+4/100°C	MU	μ-ニ-粘度	DIN 53523 第3部
MS-T5/120°C	分	μ-ニ-法による加硫開始時 での挙動 (最小値を超える 5 MU のための時間)	DIN 53523 第4部
MDR <u>ロメーター</u> 最大値, 最小値, または MAX - Min T10, T50, T80, T90	S' dNm 分	加硫プロファイル 最小-最大トルク、および それぞれの最大/最小差 転化率10%, 50%, 80%, 90% のための時間	DIN 53529 第3部
F	MPa	引張強度	DIN 53504
D	%	破断点伸び	DIN 53504
S xxx	MPa	伸び xxx% での応力	DIN 53504
H	ショア A/D	硬度	DIN 53505
E	%	弾性反発	DIN 53512

10

20

【 0 0 3 5 】

実施例 1：

表 I に記載した出発物質から製造される混合物 1 a ~ 1 e を準備し、「混合物の製造」の段落で記載したように試験した。

試験結果を表 II に列挙する。

30

【 0 0 3 6 】

【 表 4 】

表 1

混合物	混合物 1a	混合物 1b	混合物 1c	混合物 1d	混合物 1e
Therban C 3446 (a)	100	75	50	—	—
Therban XT KA 8889	—	25	50	100	100
Vulkasil S	30	30	30	30	30
ビニルラン (Sliquest RC-1)	2	2	2	2	2
Tronox R-UF	3	3	3	3	3
Rhenofit DDA-70	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Vulkanox ZMB-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Rhenofit TRIM/S	15	15	15	15	15
Sartomer SR 633	15	15	15	15	—
Sartomer SR 634	—	—	—	—	15
Ethanox 703	1	1	1	1	1
過酸化亜鉛	6	6	6	6	6
Polydispersion T (VC) D-40 P	6	6	6	6	6
Armeen 18D	3	3	3	3	3
総質量部	179.8	179.8	179.8	179.8	179.8
密度 (g/ccm)	1.19	1.20	1.20	1.21	1.20

10

20

【 0 0 3 7 】

【 表 5 】

表 II

混合物の性質	混合物 1a	混合物 1b	混合物 1c	混合物 1d	混合物 1e
MS-T5/120°C	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45
MDR <u>ロメーター</u> 160°C / 運転時間40分					
最小値 (S'dNm)	1.3	1.3	1.5	1.9	1.8
最大値	65.7	74.8	73.8	52.9	55.8
MAX - Min	64.4	73.5	72.2	51.0	54.1
T 10 (分)	3.1	3.2	3.1	3.6	3.7
T 50	6.6	6.4	6.0	6.4	7.4
T 80	15.2	14.3	13.0	12.7	17.0
T 90	21.7	20.6	19.1	18.5	24.2
MDR <u>ロメーター</u> 180°C / 運転時間10分					
最小値 (S'dNm)	1.0	1.0	1.2	1.4	1.3
最大値	61.7	69.9	62.6	41.3	35.3
MAX - Min	60.7	68.9	61.4	39.9	33.9
T 10 (分)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8
T 50	1.1	1.0	1.0	1.0	1.6
T 80	2.4	2.2	2.0	1.9	3.5
T 90	3.4	3.2	3.0	2.9	5.0
<u>加硫 30分, 160°C</u>					
F (MPa)	23.4	25.5	25.3	36.2	35.6
D (%)	325	285	205	245	270
S 50 (MPa)	4.5	8.3	10.8	9.1	9.2
S 100 (MPa)	7.3	12.3	16.5	17.3	16.2
H 23°C (Sh.A)	90	94	93	92	92
H 23°C (Sh.D)	39	48	49	46	49
E 23°C (%)	45	44	40	34	34
々伝播抵抗 (DIN 53 515) (N/mm)	25	29	27	21	28

10

20

30

40

【 0 0 3 8 】

実施例 2 :

表 III に記載した出発物質から製造される混合物 2 a ~ 2 e を、実施例 1 を基礎とする方法により、準備および試験した。

その結果を表 IV に示す。

【 0 0 3 9 】

【 表 6 】

50

表 III

混合物	混合物 2a	混合物 2b	混合物 2c	混合物 2d	混合物 2e
Therban KA 8837	100	100	—	—	50
Therban XT KA 8889	—	—	100	100	50
活性酸化亜鉛	2	2	—	—	—
MgO ヘースト	2	2	—	—	—
Vulkasil S	50	50	50	50	50
ビニルラン (Sliquest RC-1)	2	2	2	2	2
Tronox R-UF	3	3	3	3	3
Rhenofit DDA-70	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Vulkanox ZMB-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Rhenofit TRIM/S	30	30	30	30	30
Sartomer SR 633	30	—	30	—	30
Sartomer SR 634	—	30	—	30	—
Ethanox 703	1	1	1	1	1
過酸化亜鉛	—	—	6	6	6
Polydispersion T (VC) D-40 P	6	6	6	6	6
Armeen 18D	3	3	3	3	3
総質量部	230.8	227.8	229.8	229.8	229.8
密度 (g/ccm)	1.27	1.27	1.29	1.29	1.29

10

20

【 0 0 4 0 】

30

【 表 7 】

表 IV

混合物の性質	混合物 2a	混合物 2b	混合物 2c	混合物 2d	混合物 2e
MS-T5/120°C	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45
MDR <u>ロメーター</u> 160°C / 運転時間40分					
最小値 (S'dNm)	1.6	1.5	1.4	1.5	1.5
最大値	233.4	177.0	206.4	177.2	224.5
MAX - Min	231.7	175.5	205.0	175.7	223.0
T 10 (分)	3.0	3.6	3.7	4.2	3.5
T 50	4.3	6.0	5.9	6.2	4.4
T 80	7.8	13.8	10.5	11.9	6.3
T 90	10.2	19.7	14.3	16.9	7.9
MDR <u>ロメーター</u> 180°C / 運転時間10分					
最小値 (S'dNm)	1.3	1.3	1.0	1.2	1.2
最大値	232.9	176.2	170.1	139.6	229.4
MAX - Min	231.5	174.9	169.1	138.5	228.2
T 10 (分)	0.6	0.7	0.7	0.9	0.7
T 50	0.7	1.1	0.8	1.3	0.8
T 80	0.9	2.5	1.3	2.6	0.9
T 90	1.0	3.7	2.0	3.6	0.9
<u>加硫 30分, 160°C</u>					
F (MPa)	16.2	16.7	24.8	29.7	25.1
D (%)	63	94	48	69	33
S 20 (MPa)	11.2	9.7	18.5	21.6	24.0
S 50 (MPa)	14.2	12.7	25.7	27.6	—
S 100 (MPa)	—	—	—	—	—
H 23°C (Sh.A)	98	99	99	99	99
H 23°C (Sh.D)	64	60	68	68	70
E 23°C (%)	53	45	44	43	52
77伝播抵抗 (DIN 53 515) (N/mm)	35	33	28	35	37

10

20

30

40

【 0 0 4 1 】

実施例で挙げたゴム混合物は、上記の有利な性質を示す。

カルボキシル化水素化ニトリルゴムと完全ノ部分水素化ニトリルゴムとをブレンドすること、またはこのカルボキシル化水素化ニトリルゴム単独を使用することにより、機械的性質（特に引張強度）および硬度がさらに向上し、特定の用途のためにこれらのゴム混合物を特に好適にする。

50

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Juli 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/057350 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C08K 5/098, C08F 279/02, C08L 51/04 SD, SI, SG, SI, SK, SI, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00027 (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, BG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Januar 2002 (04.01.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 02 047.3 17. Januar 2001 (17.01.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE], 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): FUCHS, Erich [DE/DE]; Vant Hoff-Str.35, 51373 Leverkusen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- Erklärung gemäß Regel 4.17:**
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten 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, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SF, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/057350 A1

(54) Title: RUBBER MIXTURES FOR ROLLER LININGS

(54) Bezeichnung: KAUSCHUKMISCHUNGEN FÜR WALZENBELÄGE

(57) Abstract: The invention relates to a rubber mixture that contains a carboxylated nitrile rubber, a metal salt of an acrylate, a liquid acrylate, a silane, and optionally further additives. The invention also relates to a method for producing the same and to the use of molded bodies of all types, especially roller linings.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Kautschukmischung enthaltend einen carboxylierten Nitrilkautschuk, ein Metallsalz eines Acrylates, ein flüssiges Acrylat, ein Silan, sowie gegebenenfalls weitere Additive, ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung für Formkörper aller Art, insbesondere Walzenbeläge.

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

Kautschukmischungen für Walzenbeläge

Die Erfindung betrifft eine Kautschukmischung enthaltend einen carboxylierten
5 Nitrilkautschuk, ein Metallsalz eines Acrylates, ein flüssiges Acrylat, ein Silan,
sowie gegebenenfalls weitere Additive, ein Verfahren zu deren Herstellung und die
Verwendung für Formkörper aller Art, insbesondere Walzenbeläge.

10 Walzen mit einem Kautschukbelag werden in vielen Bereichen eingesetzt, u.a. der
Druck- und Textilindustrie, in Maschinen, wie z.B. Fax-Geräten und in der Stahl-
und Papierindustrie.

Die ältere Anmeldung DE-A-199 42 743 offenbart eine Kautschukmischung enthal-
tend einen Nitrilkautschuk, ein Metallsalz eines Acrylates, ein flüssiges Acrylat, ein
15 Silan, sowie gegebenenfalls weitere Additive, ein Verfahren zu deren Herstellung
und die Verwendung für Formkörper aller Art, insbesondere Walzenbeläge. Jedoch
wird ein carboxylierter Nitrilkautschuk nicht offenbart.

20 Besonders in der Stahl- und Papierindustrie sind die Walzenbeläge extremen Bean-
spruchungen ausgesetzt. Hierbei wird vor allem eine Kombination aus folgenden
Eigenschaften von den Belägen gefordert:

- niedriger Druckverformungsrest
- niedriger Abrieb
- 25 - geringe Quellung in den verwendeten Medien
- gute Hitze- und chemische Beständigkeit
- exzellente Haftung Belag-Metalluntergrund
- geringer Wärmehaushalt bei Belastung.

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 2 -

Wir haben nun gefunden, dass eine Nitrilkautschuk-enthaltende Kautschukmischung, die weiterhin ein Metallsalz eines Acrylates, ein flüssiges Acrylat und ein Silan enthält besonders geeignet ist als Ausgangsstoff für Kautschukbeläge von Walzen.

- 5 Gegenstand der Anmeldung ist somit eine Kautschukmischung, enthaltend
- a) einen oder mehrere carboxylierte Nitrilkautschuke
 - b) ein oder mehrere Metallsalze eines Acrylates
 - c) ein oder mehrere gegebenenfalls auf einen Träger aufgebrachte flüssige
10 Acrylate,
 - d) im Bereich von 0,01 bis 10 phr eines oder mehrerer Silane, sowie
 - e) gegebenenfalls weitere Additive und/oder Füllstoffe.

- Unter Nitrilkautschuken werden Dien-(Meth-)Acrylnitril-Copolymerisate verstanden.
15 Isopren und insbesondere Butadien sind hierbei bevorzugte Diene. Die Copolymerisate besitzen einen Gehalt an copolymerisierten Acrylnitril- und/oder Methacrylnitrileinheiten von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%.

- Weiterhin werden ausdrücklich hydrierte Nitrilkautschuke unter dem Begriff subsummiert. Unter "hydriertem Nitrilkautschuk" oder "HNBR" sollen im Sinne dieser
20 Erfindung Nitrilkautschuke, deren C=C-Doppelbindungen selektiv (d.h. ohne Hydrierung der C≡N-Dreifachbindung) teilweise oder vollkommen hydriert sind, verstanden werden. Bevorzugte hydrierte Nitrilkautschuke sind solche mit einem Hydriergrad, bezogen auf die vom Butadien stammenden C=C-Doppelbindungen,
25 von mindestens 75, bevorzugt von mindestens 95, insbesondere von mindestens 98 %. Der Hydriergrad lässt sich NMR- und IR-spektroskopisch bestimmen.

- Unter carboxylierten Nitrilkautschuken werden Nitrilkautschuke verstanden, welche Säure- (-COOH) oder Ester- (-COOR)-Seitengruppen tragen. Die Herstellung solcher
30 carboxylierter Nitrilkautschuke ist beispielsweise in EP-A1-0 933 381 oder US-A-

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 3 -

5,157,083 beschrieben. Besonders geeignet ist jedoch der in CA-2,304,501 beschriebene carboxylierte Nitrilkautschuk.

Die Hydrierung von Nitrilkautschuk ist bekannt; US-A 3 700 637, DE-A-2 539 132, DE-A-3 046 008, DE-A-3 046 251, DE-A-3 227 650, DE-A-3 329 974, EP-A-111 412, FR-B-2 540 503. Hydrierter Nitrilkautschuk zeichnet sich durch hohe Reißfestigkeit, geringen Abrieb, niedrig bleibende Verformung nach Druck- und Zugbeanspruchung und gute Ölbeständigkeit, vor allem aber durch bemerkenswerte Stabilität gegen thermische und oxidative Einflüsse aus. Daher werden hydrierte carboxylierte Nitrilkautschuke im Rahmen der Erfindung bevorzugt. Ganz besonders geeignet ist der in CA-2,304,501 beschriebene hydrierte, carboxylierte Nitrilkautschuk.

Weiterhin werden Mischungen in denen der carboxylierte Nitrilkautschuk ausgewählt ist aus der Gruppe carboxylierter NBR, teilhydrierter carboxylierter NBR und vollhydrierter carboxylierter NBR oder Gemische aus zwei oder mehr der Gruppenmitglieder bevorzugt.

Geeignete Nitrilkautschuke besitzen in der Regel Mooney-Viskositäten (DIN 53 523, ML 1+4) von 25 bis 100 ME, insbesondere 40 bis 80 ME.

Die Zugabe von Metallsalzen eines Acrylates zu Mischungen enthaltend Nitrilkautschuke ist bekannt. Geeignete Acrylate können unsubstituiert oder substituiert vorliegen. Beispiele für substituierte Acrylate sind Methacrylate.

Geeignete Acrylate sind dem Fachmann aus EP-A1-0 319 320, insbesondere S. 3, Z. 16 bis 35, aus US-A-5 208 294, insbesondere Spalte 2, Zeile 25 bis 40, aus US-A-4 983 678, insbesondere Spalte 2, Z. 45 bis 62, bekannt. Insbesondere werden hier genannt Zinkacrylat, Zinkdiacrylat und Zinkdimethacrylat.

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 4 -

Es kann vorteilhaft sein, das Metallsalz des Acrylates gemeinsam mit einem Scorchretarder einzusetzen. Hier kommen z.B. gehinderte Phenole, wie Methyl-substituierte Aminoalkylphenole, insbesondere 2,6-Di-tert.-butyl-4-dimethylaminomethylphenol in Betracht.

5

Als flüssiges Acrylat kommt jedes dem Fachmann bekannte bei Raumtemperatur in flüssiger Form vorliegende Acrylat in Frage.

10 Besonders bevorzugt sind Trimethylolpropantrimethacrylat (TRIM), Butandiol-dimethacrylat (BDMA) und Ethylenglykoldimethacrylat (EDMA).

Um eine bessere Einmischbarkeit zu erzielen kann es vorteilhaft sein, das flüssige Acrylat auf einem Träger gebunden einzusetzen. Als Träger kommen beispielsweise Silikate, gefällte Kieselsäuren, Tone, Ruß, Talkum oder Polymere in Frage. Im allgemeinen werden Gemische mit 5 bis 50 Gew.-% Träger eingesetzt.

15

Einsatz von Silanen als Verstärkungsadditive sind Stand der Technik. Für Peroxidvernetzung werden Vinylsilane, wie Vinyltrimethoxysilan oder Vinyl-tris(2-methoxyethoxy)silan eingesetzt. Diese Silane sind kommerziell erhältlich.

20

Die Silane werden in Mengen im Bereich von 0,01 bis 10 phr, bevorzugt im Bereich von 1 bis 3 phr eingesetzt.

Unter phr werden Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschuk verstanden.

25

Es ist trivial, dass auch Mischungen verschiedener Silane eingesetzt werden können.

Es kann vorteilhaft sein, die gesamte Menge an Silan oder auch eine Teilmenge in auf einen Träger aufgebracht Form einzusetzen.

30

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 5 -

Als Träger eignen sich hierbei sämtliche in dieser Erfindung offenbarte Füllstoffe, die gegebenenfalls vorbehandelt werden.

Als weitere Additive kommen beispielsweise die dem Fachmann bekannten Vulkanisationsaktivatoren, insbesondere Metalloxide, wie Zinkoxid oder Magnesiumoxid, Alterungsschutzmittel, wie alkyl-substituierte Diphenylamine, Mercaptobenzimidazole, ungesättigte Ether, wie Vulkazon® AFD (Bayer AG, D) oder cyclische, ungesättigte Acetale, wie Vulkazon® AFS/LG (Bayer AG, D) in Frage. Weiterhin werden als Additive genannt:

- 10 - Weichmacher, insbesondere Carbonsäureester, wie Sebazinsäure und deren Derivate oder Trimellithsäure und deren Derivate
- Verarbeitungshilfsmittel, insbesondere Stearinsäure und deren Derivate, wie Zinkstearat oder Polymere, wie Poly-ethylenvinylacetat (Levapren® der Bayer AG, D) oder Poly-ethylenvinylacrylat /VAMAC® der DuPont).

Weiterhin kann es vorteilhaft sein, Füllstoffe in die erfindungsgemäße Kautschukmischung einzubringen. Diese können unverstärkend oder verstärkend sein.

20 Als Füllstoffe seien beispielsweise genannt:

- Ruße, wie MT-, GPF-, SRF- und vor allem FEF-Ruße,
 - Metalloxide, wie Titandioxid (vor allem als Weißpigment)
 - 25 - Silikate, wie Natrium-Aluminium-Silikat
 - Kieselensäuren, insbesondere gefällte Kieselensäuren
- Um den Abrieb zu verbessern, eignen sich bevorzugt sogenannte aktive Füllstoffe gemäß dem Vorschlag ISO 5794, Anhang D-Teil 1, z.B. veröffentlicht z.B. auf S. 535 des "Handbuch für die Gummiindustrie" der Bayer AG, 1992,
- 30 Leverkusen.
- Tone, Glimmer, Talkum.

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 6 -

Weiterhin können Pigmente zugegeben werden.

Die Mengen der einzelnen Komponenten der Mischung richten sich nach dem Einsatzzweck der Mischung und lassen sich durch wenige Vorversuche ermitteln.

In der Regel werden die Stoffe in folgenden Mengen eingesetzt (jeweils in phr = per hundred parts of rubber):

- 10 - Metallsalz eines Acrylats 10 bis 120 phr, bevorzugt 10 bis 85 phr, insbesondere 20 bis 65 phr,
- flüssiges Acrylat 5 bis 80 phr, insbesondere 20 bis 60 phr, jeweils ohne Träger gerechnet,
- 15 - Alterungsschutzmittel 0 bis 4 phr,
- Retarder 0 bis 2 phr,
- 20 - Metalloxide, wie ZnO 0 bis 30 phr,
- Füllstoffe 0 bis 150 phr, bevorzugt aktive Füllstoffe,
- Silane 0 bis 10 phr,
- 25 - Weichmacher 0 bis 20 phr,
- Verarbeitungshilfsmittel 0 bis 2 phr.
- 30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind vernetzbare Mischungen enthaltend die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen, sowie ein Verfahren zur Herstellung der

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 7 -

erfindungsgemäßen Kautschukmischungen und vernetzbarer Kautschukmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten in einem Mischaggregat mischt.

- 5 Die Mischungsherstellung erfolgt vorteilhaft in einem Laborknetter (beispielsweise GK 1,5 E der Fa. Krupp Elastomertechnik, Hamburg) , Kühlwassertemperatur im Bereich von 10 bis 50°C, Schaufeldrehzahl im Bereich von 5 bis 70 UPM, Stempeldruck 6 bar, Kneterfüllgrad im Bereich von 50 bis 95 %, bezogen auf das Kammervolumen des Kneters.

- 10 Die Mischfolge ist vorteilhaft: Kautschuk vorlegen, nach 0,5 bis 5 min. Laufzeit restliche Bestandteile zugeben, Entleeren des Kneters bei einer Batchtemperatur von <130°C. Das Peroxid wird bevorzugt auf einem Walzwerk (Fa. Krupp, Elastomertechnik, Hamburg), Walzendurchmesser 200 mm, Arbeitsbreite 350 mm)
15 bei 10 bis 50°C Kühlwassertemperatur nachgemischt.

- Um vernetzbare Mischungen aus den erfindungsgemäßen Mischungen herzustellen werden den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen Vernetzer zugegeben. Als Vernetzer eignen sich Peroxidsysteme und Kombinationen von Peroxidsystemen und
20 Zinkperoxid (auf Träger oder polymergebunden, Wirkstoffgehalt 30 bis 50 %).

Bevorzugte Peroxidsysteme umfassen

- Dialkylperoxide,
Ketalperoxide,
25 Aalkylperoxide,
Peroxidether,
Peroxidester, wie z.B.
Di-tert.-butylperoxid
Bis-(tert.-butylperoxyisopropyl)-benzol,
30 Dicumylperoxid,
2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hexan,

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 8 -

- 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hexen-(3),
1,1-Bis-(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan,
Benzoylperoxid,
tert.-Butylcumylperoxid und
5 tert.-Butylperbenzoat.

Die Peroxidmengen liegen im Bereich von 1 bis 10 phr, vorzugsweise im Bereich von 4 bis 8 phr, bezogen auf Kautschuk. Die Zinkperoxidmengen liegen im Bereich 1 bis 10 phr, vorzugsweise im Bereich 4 bis 8 phr, bezogen auf Kautschuk.
10 Kombinationen von Peroxid und Zinkperoxid ergeben allgemein höhere Vernetzung und Härte. Die Vernetzung kann bei Temperaturen von 100 bis 200°C, vorzugsweise 130 bis 180°C, gegebenenfalls unter einem Druck von 10 bis 200 bar, erfolgen. Im Anschluss an die Vernetzung können die Vulkanisate durch Lagerung bei höherer Temperatur getempert werden.

15 Die Peroxide können vorteilhaft auch in polymergebundener Form eingesetzt werden. Entsprechende Systeme sind kommerziell erhältlich, wie beispielsweise Polydispersion T(VC) D-40 P der Firma Rhein Chemie Rheinau GmbH, D (= polymergebundenes Di-tert.-Butylperoxy-isopropylbenzol).

20 Die Vernetzung kann auch durch energiereiche Strahlung erzielt werden.

Vernetzung im Sinne der Erfindung bedeutet, dass bei 10-stündiger Extraktion im Soxhlet-Aufsatz mit Toluol als Extraktionsmittel weniger als 10, vorzugsweise
25 weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk, extrahierbar ist.

Die optimale Menge an Vernetzer ist durch Vorversuche leicht zu ermitteln. Es ist hierbei bekannt, dass die Menge an notwendigem Peroxid indirekt proportional zum Rest-Doppelbindungsgehalt des Kautschuks ist.
30

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 9 -

Als Mischorgan kann jedes dem Fachmann bekannte Mischorgan für Kautschuke eingesetzt werden, insbesondere Kneter und Walzen.

5 Hierbei ist darauf zu achten, dass der Kautschuk während des Mischvorgangs nicht abgebaut wird. Es kann vorteilhaft sein, während des Mischvorgangs zu kühlen. Um Scorch zu vermeiden wird das Peroxid sowie Zinkperoxid häufig als letzte Komponente, gegebenenfalls in einem separaten Mischvorgang, zugegeben.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen zur Herstellung von Formkörpern aller Art, insbesondere Belägen für Walzen, ganz besonders Walzen für die Papier-, Textil-, Druck- und Stahlindustrie.

15 In der Regel bestehen Walzen aus einem Metallkern mit variablem Durchmesser. Der Metallkern besteht in der Regel aus Stahl verschiedener Zusammensetzung auf die die vernetzbare Kautschukmischung nach im Stand der Technik üblichen Verfahren aufgezogen und anschließend vernetzt wird. Hierbei ist eine gute Haftung Belag-Metall und innerhalb des Belages entscheidend. Es kann vorteilhaft sein, die Belag-Metallhaftung durch Haftvermittler wie Dispersionen/Lösungen halogener Polymere gegebenfalls mit Vernetzern/Füllstoffen/Pigmenten zu verbessern. Diese Substanzen sind kommerziell erhältlich.

25 Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen sind für die Walzenanwendung besonders gut geeignet, da sie in vernetztem Zustand eine exzellente Härte und exzellente mechanische Eigenschaften im Bereich von über 20 Shore D nach DIN 53 506 selbst bei erhöhten Servicetemperaturen mit einer guten Resistenz gegen Abrieb, Hitze, Wasser und basische Chemikalien verbindet. Dieses ausgeglichene Eigenschaftsspektrum ist gemäß dem Stand der Technik nicht zu erreichen. Selbstverständlich eignen sich die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen auch zur
30 Herstellung anderer Formkörper, wie Profile, Riemen, Ringe, Dichtungen, Dämpfungselementen usw.

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 10 -

Aus diesem Grund sind Formkörper, insbesondere Walzen und Riemen, herstellbar unter Verwendung einer der erfindungsgemäßen Kautschukmischung, ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

5

Für den Fachmann ist es trivial, die erfindungsgemäßen Mischungen durch Zugabe weiterer Polymere, wie BR, NR, IIR, IR, EPDM, EPM, CR, SBR, AEM, ACM oder Fluorpolymeren, in ihren Eigenschaften exakt maßzuschneidern.

10

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie einschränken zu wollen.

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 11 -

BeispieleMeßmethoden

- | | | |
|----|--------------------------------|-------------------------------|
| 5 | Rest-Doppelbindungsgehalt | IR-Spektroskopie |
| | Mooney Viskosität | ASTM D 1646 (in ME angegeben) |
| | (ML 1+4 (100°C)) | |
| | Flüchtige Bestandteile (Gew.%) | ASTM D 1416 |
| | Aschegehalt(Gew.%) | ASTM D 1416 |
| 10 | Acrylnitril (ACN)-Gehalt | nach folgender Vorschrift: |
| | (Gew.% gebunden im Polymer) | |

Kurzbeschreibung des Verfahrens zur ACN-Bestimmung

- | | |
|----|---|
| 15 | Bei der Analyse wird der Kautschuk im Sauerstoffstrom an einem Katalysator bei 900°C pyrolysiert. An einem Kupferreduktionsreaktor wird der nicht verbrauchte Sauerstoff absorbiert und die gebildeten NO-X Gase zu Stickstoff reduziert. Anschließend wird dem Analysengasstrom an einer Na ₂ CO ₃ /NaOH-Falle das enthaltene CO ₂ und in einer MgClO ₄ -Falle das enthaltene Wasser entzogen. Die |
| 20 | Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Analysengases gegenüber dem Trägergasstrom ist ein Maß für den Stickstoffgehalt der Probe. |

Geräte für obiges Verfahren

- | | |
|----|---|
| 25 | - Proteinanalysator Fa. Fisons, Typ NA 2000 |
| | - Mikrowaage, Fa. Sartorius, Typ Micro |
| | - Auswerteeinheit, Fa. Digital, Typ DECpc Lpx 433 dx mit Schnittstellen zum NA 2000 und Waageninterface, sowie der Software EAGER 200 |

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 12 -

Chemikalien und Lösungsmittel für obiges Verfahren

Methionin Fa. Hekatech

5 Rezepturbestandteile für die Erfindung

	Therban [®] Versuchsprodukt	
	KA 8837	Bayer AG
		20 % RDB, 34 % ACN 55 ME
	Therban [®] C 3446	Bayer AG
10		HNBR mit 4 % RDB, 34 % ACN, 58 ME
	Therban XT Versuchsprodukt	Bayer AG
	KA 8889	HNBR mit 3,5 % RDB, 32 % ACN, 74 ME, Carbonsäure 5 %
	Zinkoxyd aktiv	Bayer AG
15	Magnesiumoxidpaste	Treffert
		Magnesiumoxid-Paste
		Rheinau GmbH
	Rhenofit DDA-70	Rhein Chemie
		Diphenylamin-Derivat
		Rheinau GmbH
	Vulkanox [®] ZMB 2	Bayer AG
20		Zinkmethyl- mercaptobenzimidazol
	Tronox [®] R-UF	Mc Gee
		Titandioxid, Rutil-Typ
	Vulkasil [®] S	Bayer AG
		gefüllte Kieselsäure
	Sartomer SR633	Sartomer
		Zinkdiacrylat mit Retarderzusatz
25	Sartomer SR634	Sartomer
		Zinkdimethacrylat mit Retarderzusatz
	Rhenofit [®] TRIM/S	RheinChemie
		Trimethylolpropantri- methacrylat 70 % / ge- bunden an Kieselsäure
30		30 %

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 13 -

	Ethanox 703	Albemarle, BE	2,6-ditert.-butyl-4-(dimethylamino)-phenol
	Polydispersion T (VC) D-40 P	Rhein Chemie Rheinau GmbH	Di(tert. Butyl-peroxy -isopropyl)-benzol, polymeregebunden
5	Zinkperoxid, 55 %	Riedel de Haan	Zinkperoxid (auf Füllstoff)
	Silquest RC-1 (Silan)	UCC	Vinylsilan
10	Armeen 18D	Flexys	Octadecylamin

Herstellung der Mischungen

15 Die Mischungsherstellung erfolgte in einem Laborknetzer GK 1,5 E (Fa. Krupp Elastomertechnik, Hamburg), Kühlwassertemperatur 50°C, Schaufeldrehzahl 50 UPM, Stempeldruck 6 bar, Knetfüllgrad 70-80 % bezogen auf das Kammer-
volumen des Kneters.

20 **Mischfolge:** Kautschuk vorlegen, nach 1 min. Laufzeit restliche Bestandteile zugeben, Entleeren des Kneters bei einer Batchtemperatur von <130°C. Das Peroxid wurde auf einem Walzwerk (Fa. Krupp Elastomertechnik, Walzendurchmesser 200 mm, Arbeitsbreite 350 mm) bei 40°C Kühlwassertemperatur nachgemischt.

25 Die Platten für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden in einer Vulkanisierpresse (Fa. Krupp Elastomertechnik) zwischen Teflon-Folien unter den angegebenen Bedingungen vernetzt/vulkanisiert.

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 14 -

Prüfung der Mischungen

<u>Wert:</u>		<u>Eigenschaften:</u>	<u>Prüfnorm:</u>
	<u>Dimension</u>		
ML-1+4/100°C	ME	Viskosität nach Mooney	DIN 53523 Teil 3
MS-T5/120°C,	min	Anvulkanisationsverhalten nach DIN 53523 Teil 4 Mooney (Zeit für 5 ME über Minimum)	
<u>MDR-Rheometer</u>		Vulkanisationsverlauf	DIN 53529 Teil 3
Minimum, bzw.	<u>S'dNm</u>	Drehmoment-Minimum-Maximum,	
Maximum, bzw.		bzw. Differenz Max./ Min.	
MAX-Min			
T10,T50,T80,T90	min	Zeit für 10%, 50%, 80%, 90% Umsatz	
F	MPa	Zugfestigkeit	DIN 53504
D	%	Bruchdehnung	DIN 53504
S xxx	MPa	Spannungswert bei xxx% Dehnung	DIN 53504
H	Shore A/D	Härte	DIN 53505
E	%	Rückprall-Blastizität	DIN 53512

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 15 -

Beispiel 1:

Die Mischungen 1a bis 1e wurden aus den in Tabelle 1 beschriebenen Einsatzstoffen wie im Abschnitt „Mischungsherstellung“ beschrieben hergestellt und geprüft.

5

Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1

Mischung	Mischung 1a	Mischung 1b	Mischung 1c	Mischung 1d	Mischung 1e
Therban C 3446 (a)	100	75	50	-	-
Therban XT KA 8889	-	25	50	100	100
Vulkasil S	30	30	30	30	30
Vinylsilan (Silquest RC-1)	2	2	2	2	2
Tronox R-UF	3	3	3	3	3
Rhenofit DDA-70	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Vulkanox ZMB-2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Rhenofit TRIM/S	15	15	15	15	15
Sartomer SR 633	15	15	15	15	-
Sartomer SR 634	-	-	-	-	15
Ethinox 703	1	1	1	1	1
Zinkperoxid	6	6	6	6	6
Polydispersion T (VC) D-40 P	6	6	6	6	6
Armeen 18D	3	3	3	3	3
Gew.-Teile Gesamt	179,8	179,8	179,8	179,8	179,8
Dichte (g/cm)	1,19	1,20	1,20	1,21	1,20

10

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 16 -

Tabelle 2

Mischeigenschaften	Mischung 1a	Mischung 1b	Mischung 1c	Mischung 1d	Mischung 1e
MS-T5/120°C	>45	>45	>45	>45	>45
MDR-Rheometer 160°C/Laufzeit 40 min					
Minimum (S'dNm)	1,3	1,3	1,5	1,9	1,8
Maximum	65,7	74,8	73,8	52,9	55,8
Max-Min	64,4	73,5	72,2	51,0	54,1
T 10 (min)	3,1	3,2	3,1	3,6	3,7
T 50	6,6	6,4	6,0	6,4	7,4
T 80	15,2	14,3	13,0	12,7	17,0
T 90	21,7	20,6	19,1	18,5	24,2
MDR-Rheometer 180°C/Laufzeit 10 min					
Minimum (S'dNm)	1,0	1,0	1,2	1,4	1,3
Maximum	61,7	69,9	62,6	41,3	35,3
Max-Min	60,7	68,9	61,4	39,9	33,9
T 10 (min)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8
T 50	1,1	1,0	1,0	1,0	1,6
T 80	2,4	2,2	2,0	1,9	3,5
T 90	3,4	3,2	3,0	2,9	5,0
Vulkanisation 30 min 160°C					
F (Mpa)	23,4	25,5	25,3	36,2	35,6
D (%)	325	285	205	245	270
S 50 (Mpa)	4,5	8,3	10,8	9,1	9,2
S 100 (Mpa)	7,3	12,3	16,5	17,3	16,2
H 23°C (Sh. A)	90	94	93	92	92
H 23°C (Sh. D)	39	48	49	46	49
E 23°C (%)	45	44	40	34	34
Ww. n. DIN 53 515 (N/mm)	25	29	27	21	28

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 17 -

Beispiel 2

Die Mischungen 2a bis 2e wurden aus den in Tabelle 3 beschriebenen Einsatzstoffen analog Beispiel 1 hergestellt und geprüft.

5

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 3

Mischung	Mischung 2a	Mischung 2b	Mischung 2c	Mischung 2d	Mischung 2e
Therban KA 8837	100	100	-	-	50
Therban XT KA 8889	-	-	100	100	50
Zinkoxid Aktiv	2	2	-	-	-
MgO Paste	2	2	-	-	-
Vulkasil S	50	50	50	50	50
Vinylsilan (Silquest RC-1)	2	2	2	2	2
Tronox R-UF	3	3	3	3	3
Rhenofit DDA-70	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Vulkanox ZMB-2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Rhenofit TRIM/S	30	30	30	30	30
Sartomer SR 633	30	-	30	-	30
Sartomer SR 634	-	30	-	30	-
Ethanox 703	1	1	1	1	1
Zinkperoxid	-	-	6	6	6
Polydispersion T (VC) D-40 P	6	6	6	6	6
Armeen 18 D	3	3	3	3	3
Gew.-Teile Gesamt	230,8	227,8	229,8	229,8	229,8
Dichte (g/ccm)	1,27	1,27	1,29	1,29	1,29

10

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 18 -

Tabelle 4

Mischeigenschaften	Mischung 1a	Mischung 1b	Mischung 1c	Mischung 1d	Mischung 1e
MS-T5/120°C	>45	>45	>45	>45	>45
MDR-Rheometer 160°C/Laufzeit 40 min					
Minimum (S'dNm)	1,6	1,5	1,4	1,5	1,5
Maximum	233,4	177,0	206,4	177,2	224,5
Max-Min	231,7	175,5	205,0	175,7	223,0
T 10 (min)	3,0	3,6	3,7	4,2	3,5
T 50	4,3	6,0	5,9	6,2	4,4
T 80	7,8	13,8	10,5	11,9	6,3
T 90	10,2	19,7	14,3	16,9	7,9
MDR-Rheometer 180°C/Lauf- zeit 10 min					
Minimum (S'dNm)	1,3	1,3	1,0	1,2	1,2
Maximum	232,9	176,2	170,1	139,6	229,4
Max-Min	231,5	174,9	169,1	138,5	228,2
T 10 (min)	0,6	0,7	0,7	0,9	0,7
T 50	0,7	1,1	0,8	1,3	0,8
T 80	0,9	2,5	1,3	2,6	0,9
T 90	1,0	3,7	2,0	3,6	0,9
Vulkanisation 30 min 160°C					
F (Mpa)	16,2	16,7	24,8	29,7	25,1
D (%)	63	94	48	69	33
S 20 (Mpa)	11,2	9,7	18,5	21,6	24,0
S 50 (Mpa)	14,2	12,7	25,7	27,6	-
S 100 (Mpa)	-	-	-	-	-
H 23°C (Sh. A)	98	99	99	99	99
H 23°C (Sh. D)	64	60	68	68	70
E 23°C (%)	53	45	44	43	52
Ww. n. DIN 53 515 (N/mm)	35	33	28	35	37

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 19 -

Die in den Beispielen aufgeführten Kautschukmischungen zeigen die vorstehend genannten vorteilhaften Eigenschaften.

- 5 Durch Abmischen von carboxyliertem hydriertem Nitrilkautschuk mit hydriertem/teilhydriertem Nitrilkautschuk oder alleinige Verwendung dieses carboxylierten, hydrierten Nitrilkautschuks werden die mechanischen Eigenschaften (insbesondere die Zugfestigkeit) und die Härte weiter verbessert und machen diese Kautschukmischungen besonders geeignet für die angegebenen Anwendungen.

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 20 -

Patentansprüche

1. Kautschukmischung, enthaltend
 - a) einen oder mehrere carboxylierte Nitrilkautschuke
 - b) ein oder mehrere Metallsalze eines Acrylates
 - c) ein oder mehrere gegebenenfalls auf einen Träger aufgebrachte flüssige Acrylate,
 - d) im Bereich von 0,01 bis 8 phr eines oder mehrerer Silane, sowie
 - e) gegebenenfalls weitere Additive und/oder Füllstoffe
2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der/die carboxylierten Nitrilkautschuke ausgewählt sind aus der Gruppe carboxylierter NBR, teilhydrierter carboxylierter NBR und vollhydrierter carboxylierter NBR oder Gemische aus zwei oder mehr der Gruppenmitglieder.
3. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallsalz des Acrylates ein Zn-diacrylat oder ein Zn-dimethacrylat oder ein Gemisch hieraus ist.
4. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Acrylat Butandioldimethacrylat oder Trimethylolpropantrimethacrylat oder ein Gemisch hieraus ist.
5. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Silan Vinylsilan eingesetzt wird.
6. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung weiterhin einen silikatischen Füll-

WO 02/057350

PCT/EP02/00027

- 21 -

stoff, Ruß, Zinkoxid, Magnesiumoxid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Komponenten enthält.

- 5 7. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung Vulkanisationsverzögerer und/oder Vulkanisationsbeschleuniger enthält.
- 10 8. Vernetzbare Kautschukmischung enthaltend eine Kautschukmischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7.
- 15 9. Verfahren zur Herstellung einer Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten in einem Mischaggregat mischt.
- 20 10. Verfahren zur Vernetzung einer Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Vernetzer ein Peroxid (gegebenenfalls in Kombination mit Zinkperoxid) einsetzt.
- 25 11. Vernetzte Mischung erhältlich in einem Verfahren gemäß Anspruch 10.
12. Verwendung einer Kautschukmischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder 11 zur Herstellung von Formkörpern aller Art.
13. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von Walzenbelägen.
14. Formkörper, herstellbar unter Verwendung einer Kautschukmischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder 11.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. nat. Application No. PCT/EP 02/00027
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K5/098 C08F279/02 C08L51/04		
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 C08K C08F C08L		
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) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 897 440 A (LO CHING-TSAN) 30 January 1990 (1990-01-30) column 1, line 62 - column 2, line 5 column 2, line 21 - line 33; example 2 column 3, line 67 - line 68 column 4, line 7 - line 10 ---	1-14
Y	US 6 087 453 A (NISHIMURA KOICHI) 11 July 2000 (2000-07-11) column 4, line 63 - column 5, line 31; claims 1-5, 15, 16; tables 1, 2 column 6, line 45 - line 67 column 7, line 1 - line 7 column 7, line 14 - line 46 ---	1-14
	-/-	
<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 *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority 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 other means *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 cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone ** 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, each combination being obvious to a person skilled in the art *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 March 2002		Date of mailing of the international search report 04/04/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gold, J

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		In PCT/EP 02/00027
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 584 771 A (ISSHIKI SHIGEHIRO ET AL) 17 December 1996 (1996-12-17) column 1, line 62 - line 65; claim 4 column 3, line 28 - line 36 column 6, line 27 - line 34 -----	1-14
Y	US 5 859 155 A (IKEDA AKIO ET AL) 12 January 1999 (1999-01-12) gesamtes Dokument -----	1-14
Y	US 6 093 767 A (DAVIS FRED ET AL) 25 July 2000 (2000-07-25) Abstrakt claims 1-10; example 3 -----	1-14
Y	BANDYOPADHYAY S ET AL: "INTERACTION BETWEEN CARBOXYLATED NITRILE RUBBER AND PRECIPITATED SILICA: ROLE OF (3-AMINOPROPYL)TRIETHOXYLSILANE" RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, RUBBER DIVISION ACS. AKRON, US, vol. 69, no. 4, 1 September 1996 (1996-09-01), pages 637-647, KP000643469 ISSN: 0035-9475 gesamtes Dokument -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 Int. Application No.
 PCT/EP 02/00027

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4897440	A	30-01-1990	NONE
US 6087453	A	11-07-2000	JP 9208743 A WO 9728215 A1
US 5584771	A	17-12-1996	JP 3025618 B2 JP 7190149 A CN 1107099 A ,B DE 4441156 A1 FR 2712653 A1 GB 2284034 A ,B IT MI942353 A1 KR 262071 B1 US 5501643 A US RE36870 E
US 5859155	A	12-01-1999	JP 7316525 A CA 2149972 A1
US 6093767	A	25-07-2000	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		In nationales Aktenzeichen PCT/EP 02/00027
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08K5/098 C08F279/02 C08L51/04		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoffe (Klassifikationssystem und Klassifikations Symbole) IPK 7 C08K C08F C08L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 897 440 A (LO CHING-TSAN) 30. Januar 1990 (1990-01-30) Spalte 1, Zeile 62 - Spalte 2, Zeile 5 Spalte 2, Zeile 21 - Zeile 33; Beispiel 2 Spalte 3, Zeile 67 - Zeile 68 Spalte 4, Zeile 7 - Zeile 10	1-14
Y	US 6 087 453 A (NISHIMURA KOICHI) 11. Juli 2000 (2000-07-11) Spalte 4, Zeile 63 - Spalte 5, Zeile 31; Ansprüche 1-5, 15, 16; Tabellen 1, 2 Spalte 6, Zeile 45 - Zeile 67 Spalte 7, Zeile 1 - Zeile 7 Spalte 7, Zeile 14 - Zeile 46 --- -/-	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam zu bewerten ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei zu belegen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 19. März 2002		Abschließdatum des internationalen Recherchenbereichs 04/04/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bevollmächtigter Gold, J

Formblatt PCT/ISA210 (Blatt 2) (Juli 1998)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Inte onales Aktenzeichen PCT/EP 02/00027
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 584 771 A (ISSHIKI SHIGEHIRO ET AL) 17. Dezember 1996 (1996-12-17) Spalte 1, Zeile 62 - Zeile 65; Anspruch 4 Spalte 3, Zeile 28 - Zeile 36 Spalte 6, Zeile 27 - Zeile 34 -----	1-14
Y	US 5 859 155 A (IKEDA AKIO ET AL) 12. Januar 1999 (1999-01-12) gesamtes Dokument -----	1-14
Y	US 6 093 767 A (DAVIS FRED ET AL) 25. Juli 2000 (2000-07-25) Abstrakt Ansprüche 1-10; Beispiel 3 -----	1-14
Y	BANDYOPADHYAY S ET AL: "INTERACTION BETWEEN CARBOXYLATED NITRILE RUBBER AND PRECIPITATED SILICA: ROLE OF (3-AMINOPROPYL)TRIETHOXYISILANE" RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, RUBBER DIVISION ACS, AKRON, US, Bd. 69, Nr. 4, 1. September 1996 (1996-09-01), Seiten 637-647, XP000643469 ISSN: 0035-9475 gesamtes Dokument -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

in
nantes Aktenzeichen

PCT/EP 02/00027

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4897440	A	30-01-1990	KEINE
US 6087453	A	11-07-2000	JP 9208743 A 12-08-1997 WO 9728215 A1 07-08-1997
US 5584771	A	17-12-1996	JP 3025618 B2 27-03-2000 JP 7190149 A 28-07-1995 CN 1107099 A ,8 23-08-1995 DE 4441156 A1 24-05-1995 FR 2712653 A1 24-05-1995 GB 2284034 A ,8 24-05-1995 IT MI942353 A1 19-05-1995 KR 262071 B1 01-08-2000 US 5501643 A 26-03-1996 US RE36870 E 12-09-2000
US 5859155	A	12-01-1999	JP 7316525 A 05-12-1995 CA 2149972 A1 25-11-1995
US 6093767	A	25-07-2000	KEINE

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,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

テフロン

(72)発明者 エリッヒ・フックス

ドイツ連邦共和国デー - 5 6 8 1 8 クロッテン、ホールシュトラッセ 3 7 番

Fターム(参考) 4J002 AC101 DA039 DE079 DE109 DJ009 EG046 EH107 EK039 EK049 EK059

EK069 EX018 GM00