



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 161569

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁴ C 08 L 67/00, 21/00
C 09 K 3/10

(21) Patentsøknad nr. **844165**
(22) Inngivelsesdag 18.10.84
(24) Løpedag 18.10.84
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 20.05.85
(44) Utlegningsdag 22.05.89

(71)(73) Søker/Patenthaver **ARMSTRONG WORLD INDUSTRIES INC.**, (72) Oppfinner **WENDELL ALOIS EHRHART**, Hellam, PA,
Liberty & Charlotte Streets,
Lancaster, PA 17604, USA. **RONALD SHEAFFER LENOX**, Lancaster,
PA, **MOSES SPARKS JR.**, Lancaster,
PA, USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Lars Brevig,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 17.11.83, US, nr. 552622.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **HERDET PAKNINGSMATERIALE OG FREM-
GANGSMATE FOR DETS FREMSTILLING.**

(57) Sammendrag Foreliggende oppfinnelse angår pakningsmaterialer som består av et gummibindemiddel, et fyllstoff av pulveriserte risagner samt en polyester som fortrinnsvis er krystalliserbar. Risagnene virker som et forsterkende fyllstoff, og vil i kombinasjon med nevnte gummi og polyester gi pakningsmaterialer som har evnen til å forme seg etter flensuregelmessigheter. Som et resultat av dette vil pakningene har bemerkelsesverdig tettende egenskaper. Når de innbefatter nitrilgummier, vil de også være motstandsdyktige mot absorpsjon av brennstoffer.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse angår herdede pakningsmaterialer, mer spesielt pakningsmaterialer med forbedrede egenskaper, samt fremgangsmåte for fremstilling av slike pakningsmaterialer.

5 Det er kjent mange forskjellige typer pakningsmaterialer, og mange av dem spiller en viktig rolle innenfor mange typer industrier. En pakning er en anordning eller et medium som brukes for å skape og opprettholde en sperre eller en barriere mot overføring av væsker på tvers av skilte overflater i en mekanisk
10 anordning, hvor nevnte overflater ikke beveger seg i forhold til hverandre. Det er mange typer pakningsmaterialer som brukes pr. i dag, f.eks. asbest-gummi, cellulose-gummi, korksammensetninger, kork-gummi og gummipakninger, og alle har de funnet vid anvendelse innenfor forskjellige typer industri.

15

En av de mest vanlige typer av pakninger er en kork-gummipakning. Kork er et sterkt kompressibelt materiale som kan brukes for en rekke forskjellige typer pakninger. Ikke desto mindre har materialet visse ulemper. F.eks. er kork porøst og har en tendens
20 til å svulle når det eksponeres over for forskjellige typer brennstoff og andre petroleumsbaserte produkter. Et annet problem i forbindelse med bruken av kork er at det naturlige materiale produseres i begrensede mengder. I de senere år er prisen på naturlig kork øket dramatisk, og dette har ført til
25 tallrike forsøk innenfor moderne industri på å finne erstatningsmaterialer som er effektive men allikevel billigere enn kork.

Et fyllmateriale som er blitt anvendt i økende grad p.g.a. lav pris og lett tilgjengelighet, er risagner som er et biprodukt
30 ved tresking av ris. De individuelle risagnene er et lett fibrøst materiale som primært inneholder cellulose, men som også kan inneholde opp til 25% uorganiske stoffer, hvorav det meste er sillisiumdioksyd.

35 Risagner har vært brukt som fór for dyr, på forskjellige områder innenfor landbruket, som brennstoff, som råmaterialer for fremstilling av karbonpartikler, organiske og uorganiske kjemikalier, slipemidler og ildfaste stoffer. I tillegg til dette har de vært som fyllstoff for sement, sponplater o.l. Ikke desto mindre så

161569

2

har de tidligere ikke vært anvendt som erstatninger for kork i pakningsmaterialer.

5 Til tross for tallrike forsøk på å anvende risagner i pakningsmaterialer, så har resultatene ikke vært fullt ut tilfredsstillende. Det har vært angitt i rapporter at risagner krever en forbehandling med koblings- og/eller fuktende midler for å gjøre den egnet for anvendelse som fyllstoffer. Alternative behandlinger har bl.a. innbefattet en delvis eller fullstendig
10 forbrenning av agnene for å gi en aske som så kan brukes som et fyllstoff. Ikke desto mindre har man funnet at en slik modifikasjon bare øker omkostninger ved fyllstoffet og ikke i særlig grad bedrer dets egenskaper.

15 Det er følgelig en hensikt ved foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe risagnsammensetninger hvor risagnene tjener som erstatning for vanlig kjente fyllstoffer.

20 En annen hensikt ved foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe et billig pakningsmateriale som har overlegne egenskaper.

Videre er det en hensikt ved foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe pakningsmaterialer som lar seg tilpasse til flenskonturer, hvorved man får en overlegen tetning.

25 Det er også en hensikt ved foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe forbedrede pakningsmaterialer som vil være resistente overfor brennstoffabsorpsjon.

30 Disse og andre hensikter ved foreliggende oppfinnelse vil fremgå fra etterfølgende som beskriver foretrukne utførelser.

35 Foreliggende oppfinnelse angår pakningsmaterialer som inneholder et gummibindestoff, et pulverisert risagnfyllstoff og en polyester som fortrinnsvis er utkrystalliserbar. Risagnmaterialet

virker som et forsterkende fyllstoff, og vil i kombinasjon med nevnte gummi og polyester gi pakningsmaterialer som har evnen til å forme seg etter flensuregelmessigheter. Som et resultat av dette vil pakningene gi bemerkelsesverdige gode lukkende egenskaper. Når de dessuten inneholder nitrilgummier, så vil de også være resistente overfor brennstoffabsorpsjon.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt et herdet pakningsmateriale som er kjennetegnet ved at det er fremstilt fra en blanding inneholdende pr. vekt: 100 deler av et gummi-binde middel; fra 5 til 1.000 deler pulveriserte risagner; og fra 1 til 200 deler av en polyester fremstilt fra minst en monomer diol og minst en monomer disyre eller syrederivat, og hvor polyestere i det minste er delvis krystallinsk under romtemperaturbetingelser og har en Tg-verdi fra -50 til $+80^{\circ}\text{C}$ og en vektmidlere molekylvekt fra 1.000 til 500.000.

Bindemiddel og nevnte polyester utgjøres av en polymerblanding som viser Tg-verdier som skyldes polyestere og bindemiddelet. Polyestere innbefatter fortrinnsvis områder som i det minste er delvis krystallinske under vanlige romtemperaturbetingelser, men som kan oppnå en i alt vesentlig ikke-krystallinsk tilstand under vanlige driftsbetingelser for pakningsmaterialet.

Videre er det ifølge oppfinnelsen tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av det ovenfor angitte pakningsmaterialet, og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved at man fremstiller en blanding som pr. vekt inneholder de ovenfor angitte komponenter, og former nevnte blanding til den ønskede konfigurasjon, hvorefter blandingen herdes.

Et herdbart gummibindemiddel, pulveriserte risagner og en polyester som fortrinnsvis er krystalliserbar, vil være nødvendig for å kunne gjennomføre den foreliggende oppfinnelse. Gummibindestoffer er velkjente og har tidligere vært meget anvendt for fremstilling av pakningsmaterialer. Mange typer gummibinde-

midler kan brukes i foreliggende oppfinnelse. Illustrerende eksempler på slike bindemidler er nitrilgummi, SBR-gummi, cis-polybutadiengummi, butylgummi, cis-polyisoprengummi, EPDM-gummi, neoprengummi, silikongummi, fluorkarbon-
5 gummi, o.l. Nitrilgummi brukes for tiden for motorpakninger p.g.a. sin resistens overfor olje, og man har funnet at de gir overlegne resultater når de brukes i foreliggende oppfinnelse. Foreliggende oppfinnelse er imidlertid ikke begrenset til bruken av et enkelt gummibindemiddel. Man kan
10 således bruke kombinasjoner av gummibindemidler for å få fremstilt pakninger med spesielt modifiserte egenskaper.

Den andre nødvendige ingrediensen i foreliggende oppfinnelse er et pulverisert risagnmateriale. Risagner selges vanlig-
15 vis i pulverisert form, og hele fyllmaterialet som brukes i foreliggende oppfinnelse, bør fortrinnsvis være i stand til å passere en sikt på 30 mesh (US standard). Det er imidlertid slik at ikke mer enn 5% av risagner bør være større enn 80 mesh. Det er ikke nødvendig med noen forbehandling
20 med fuktende eller koblende midler. Skjønt en slik forbehandling kan brukes alt etter ønske, så synes man å oppnå små fordeler ved en slik forbehandling i foreliggende oppfinnelse. Som nevnt nedenfor kan imidlertid en forbehandling med olje være fordelaktig.

25 I tillegg til risagnene og gummibindemiddelet, så inneholder materialet som nevnt også en eller flere polyestere som er fremstilt ved velkjente fremgangsmåter fra monomere dioler og monomere disyrer eller syrederivater.
30 Typiske syrederivater innbefatter estere av lavtkokende alkoholer og syreanhydrider. Syredelen av polyestere bør fortrinnsvis være aromatisk eller mett alifatisk, skjønt man også kan bruke umettede syrer, såsom fumarsyre eller maleinsyre. Enkle dioler er foretrukket i foreliggende
35 oppfinnelse, men man kan imidlertid også bruke polyeterglykoler enten som en erstatning for, eller i kombinasjon med enkle dioler. Polyestere kan være avsluttet med enkle

dioler. Polyesterene kan også være avsluttet med akrylat og/eller metakrylgrupper på den måten som er velkjent i plastindustrien.

- 5 De forannevnte polyestere vil ha en vektmidlere minimumsmolekylvekt på 1 000 og en vektmidlere maksimal molekylvekt på 500 000 slik dette kan bestemmes ved gelgjennomtrengningskromatografi idet man bruker en polystyrenkalibrering. Fortrinnsvis vil imidlertid molekylvekten variere fra 2 000
10 til 300 000, mest foretrukket fra 2 000 til 50 000.

- De mest foretrukne sammensetninger for variabletemperaturformål vil inneholde polyestere med de forannevnte egenskaper hvor polyesterene er delvis krystallinsk under rom-
15 temperaturbetingelser. Således har polyesterene en Tg-verdi fra -50° til $+80^{\circ}\text{C}$. Fortrinnsvis bør imidlertid nevnte Tg-verdi verdi være fra -20° til $+35^{\circ}\text{C}$.

- For å kunne la seg bearbeide ved hjelp av vanlig dampoppvarmet
20 blandeutstyr bør polyesterene være i stand til å få en flytende tilstand under blandingen hvor temperaturen når ca. 148°C . Fortrinnsvis bør den være i stand til å bli flytende ved $132,2-137,5^{\circ}\text{C}$, som vanligvis er et forønsket temperaturområde under bearbeiding. Dette at polyesterene kan bli flytende er meget
25 viktig, fordi dette vil lette blandingen av risagnene med gummibindemidlet. I et fravær av polyesterene vil det være nødvendig med langvarig blanding for å få en tilfredsstillende blanding av risagnene og gummibindemidlet. I visse tilfeller, f.eks. med EPDM-bindemidler, kan det være nødvendig å tilsette olje i
30 tillegg til polyesterene. Illustrerende eksempler på kommersielt tilgjengelige polyestere som kan brukes i foreliggende oppfinnelse er Vitel VPE 4709, VPE 5571 og VPE 10 035 polyestere fra Goodyear Chemical Co.

- 35 Skjønt risagner ikke lar seg så lett presse sammen som kork, så har det vist seg at i den foreliggende kombinasjon så gir

risagnene et meget holdbart pakningsmateriale som er karakterisert ved en glatt, men læraktig overflate. Pakningene vil ha utmerkete lukkende egenskaper, og i tillegg til dette har det vist seg å ha meget god egenskap til å gjenvinne sin opprinnelige tykkelse når den sammenpressende kraften blir fjernet. De gode tettende egenskaper synes å oppstå p.g.a. den laminære komponenten i de malte risagnene som gjør at disse tildels legges etter hverandre under fremstillingen slik at man får et platemateriale med en glatt overflate. Selv om en viss laminær orientering ikke er nødvendig, så vil den glatte overflaten på et slikt produkt i kombinasjon med den forsterkende effekten på selve risagnmaterialet ha en tendens til å gi produkter med gode gasslukkende egenskaper. Selve forsterkningen skyldes at enkelte av de malte risagnpartiklene er fibrose, at det er betydelige mengder silisiumdioksyd i risagnene og/eller den geometriske formen på de malte risagnpartiklene. Den siste egenskapen er viktig fordi risagner i så henseende skiller seg fra andre naturprodukter. Når man f.eks. erstatter risagnene med andre naturprodukter, så som malte peanøttskall, malte maiskolber eller sagflis uten særlig partikkelgeometri, så får man fremstilt pakninger av lavere kvalitet.

En fremgangsmåte for gjennomføring av foreliggende oppfinnelse er å plassere nevnte gummi (som fortrinnsvis er en nitrilgummi), risagnene og polyestere i en blander, f.eks. en Banburyblander. Typisk vil blandingen inneholde fra 1 til 200 vektdeler polyester og fra 5 til ca 1 000 vektdeler risagner for hver 100 vektdeler av gummibindemidler. Blandingen vil imidlertid fortrinnsvis inneholde fra ca. 10 til ca. 150 deler av polyester og fra 50 til 800 deler risagner for hver 100 deler gummibindemiddel.

Komponentene blir blandet inntil temperaturen i blandingen når 110 til 135°C, hvoretter denne temperaturen holdes inntil man oppnår den forønskete konsistens. Forlenget oppvarming ved høyere temperaturer er ikke ønskelig, fordi gummibindemidlet da lett kan forkulles.

Hvis pakningsmaterialet skal herdes på vanlig kjent måte, kan man tilsette et peroksyd eller et svovel/akseleratorsystem. Sistnevnte type herdningssystem er velkjent og kan bestå av aktivatorer, så som sinkoksyd og stearinsyre; en primær akselerator så som en tiazolakselerator; en sekundæreakselerator så som en tiuramakselerator; og et vulkaniseringsmiddel, f.eks. svovel.

Hvis man skal bruke andre typer herdningssystemer, f.eks. ved hjelp av elektronstråler, så er det ikke nødvendig med noen initiator, og aktiverende forbindelser kan da tilsettes etter behov. Eksempler på primært aktiverende forbindelser er p-fenylendimaleimid, N-fenylmaleimid og akrylatmonomerer; men man kan også bruke sekundære aktivatorer, så som klorerte aromatiske forbindelser og såper.

Man kan også tilsette andre ingredienser forutsatt at disse ikke skadelig påvirker produktets kvalitet. Man kan f.eks. tilsette sot, klebrighetsgjørende midler, bearbeidende olje, mykningsmidler, antioksydasjonsmidler, stabilisatorer, midler mot forkulling og visse typer fyllmaterialer under passende omstendigheter uten at dette skader produktets kvalitet.

Etter at blandingen er ferdig tas porsjonen ut fra blanderen og blir deretter kalandrert til et plateprodukt. Dette kan så herdes ved hjelp av elektronstråler eller ved at man oppvarmer en plate som inneholder en vanlig svovel/akselerator. Oppskjæring av materialet i passende pakningsstykker kan utføres enten før eller etter at platen er herdet.

Når man bruker vanlige herdningsmetoder, så har man funnet at det er nødvendig med temperaturer fra 162 til 168°C i tidsrom på minst 10 til 15 minutter for å få en tilstrekkelig herdning av produktet. Lavere temperaturer vil ikke gi tilstrekkelig herdning. Når herdningen utføres ved hjelp av elektronstråler, har man funnet det egnet å bruke doser på ca. 12,5 Mrad.

Selve herdningsmetoden vil vanligvis føre til produkter med for-

skjellige egenskaper. Når f.eks. pakningsmaterialet er blitt herdet ved eksponering overfor elektronstråler, så har produktet en tendens til å få høyere tetthet og høyere strekkfasthet enn når man bruker svovelherdning. På den annen side så vil slike
5 svovelherdete materialer ha høyere svelningsevne i vann enn det man finner i elektronstråleherdete plater. I tillegg vil de sistnevnte plater typisk ha en sammenpressbarhet på mindre enn ca. 8%, mens svovelherdete produkter har en sammenpressbarhet på ca. 25%.

10 Selve herdningsmetoden vil ofte være betinget av pakningsmaterialets anvendelse. Når en pakning plasseres eller kommer i kontakt med en væske så er det fordelaktig hvis pakningen sveller tilstrekkelig til at man får en god tetning og at lekkasjer hindres, men
15 materialet må ikke svelle så mye at det strukturelt blir svekket. I nærvær av vann vil man vanligvis finne en viss svelning i kork-gummipakninger, noe som skyldes korken, men i et nærvær av brennstoff eller olje vil både korken og bindemidlet svelle. P.g.a. dette vil slike pakninger ofte miste en viss struktur, og
20 dette har ført til at man bruker mer kostbare erstatningsmaterialer, så som fluorelastomerpakninger, i slike miljøer hvor pakninger kommer i kontakt med petroleumbaserte væsker. Det er derfor en fordel ved hjelp av foreliggende oppfinnelse at pakningsmaterialet kan herdes ved elektronstråler når materialet vil være i
25 kontakt med olje eller brennstoff, fordi svellingen da kan holdes innenfor akseptable grenser.

Som et alternativ til å bruke en blander, kan komponentene blandes i en mølle og så valsens ut til plater ved hjelp av kalendervalser.
30 I tillegg til dette kan materialet blandes ved hjelp av en ekstruder, f.eks. ved hjelp av en tvillingskrueekstruder. Kalendrer- ring og maling gir et materialet med overflater hvor risagnene er orientert, men en ekstrudering kan også gi slike overflater hvis materialet blir passende behandlet.

35 Kalendrerering blir vanligvis brukt for å relativt tynne plater, fordi tykkere plater har en tendens til ikke å feste seg til valsene og være ujevne. Hvis på den annen side man ønsker

tykkere materialer eller plater, så er det fordelaktig å fremstille slike ved hjelp av trykkforming.

Et pakningsmateriale som er fremstilt som beskrevet ovenfor, er ikke en dispersjon av risagner i en polymeropløsning, men 5 snarere en blanding av risagner i en polymerblanding som inneholder distinkte polyesterområder. Eksistensen av slike områder kan bekreftes ved differensiell scanningkalorimetri (DSC) målinger av blandinger bestående av gummibindemiddel og polyester. I 10 steden for å kunne observere en enkelt Tg-verdi, noe som vil være tilfelle hvis man har to forenlige polymerer som danner en oppløsning, så vil man observere to distinkte DSC-overganger som tilsvarer Tg-verdiene for gummibindemidler og polyestere hhv. Videre vil man kunne observere etter hvert som oppvarmingen fortsetter at man får en endoterm som skyldes at polyesterkrystallene 15 smelter. Hvis blandingen blir raskt avkjølt og så igjen oppvarmet, så vil man ikke kunne observere nevnte endoterm, fordi polyestere ikke enda er blitt omkrystallisert, d.v.s. at den omkrystalliserer seg meget langsomt. Ved henstand så vil imidlertid polyestere igjen få en delvis krystallinsk karakter, 20 og man vil igjen kunne observere eller påvise endotermen ved en DSC-analyse.

De enestående egenskaper man kan observere i pakningsmaterialer fremstilt som beskrevet i foreliggende oppfinnelse, skyldes 25 dels risagnenes forsterkende evne, som gir meget god motstand mot krymping under belastning, og delvis polyesterens delvise krystallinitet. Når f.eks. pakningen brukes som en ventildekselpakning, hvor den er utsatt for motorolje, så vil den delvis 30 krystallinske polyestere smelte etter hvert som motortemperaturen øker, hvorved pakningen vil tilpasse seg til flensens konturer. Videre har pakningen også god strekkfasthet ved romtemperaturbetingelser, men når polyestere er smeltet har den en tendens til å gi god tilfestning med flensen. Ved avkjøling vil polyestere delvise krystallinske natur langsomt bli gjen- 35 vunnet. Denne sekvens vil så gjenta seg under etterfølgende motoroppstartning; og derfor kan pakningen kontinuerlig tilpasse seg i eventuelle forandringer som oppstår med hensyn til trykk

161569

10

på flensen, og man får enten eliminert oljelekkasjer eller nedsatt disse til et minimum.

5 Pakninger fremstilt i overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse vil kunne finne anvendelse på en rekke forskjellige områder hvor pakningene blir eksponert overfor vann, olje og/eller gass. Ved lavtrykksanvendelser hvor trykket varierer fra 3,5-21,4 kg/cm² vil pakningene opptre på samme måte som kork-gummipakninger, men ved høyere flenstrykk, d.v.s. trykk 10 på opptil 142,8 kg/cm², vil foreliggende pakninger være langt bedre enn kork-gummipakninger, fordi slike typer pakninger langt lettere disintegrerer slike trykk. Denne evne til å motstå høye flenstrykk er overraskende og uventet, og skyldes i alt vesentlig risagnenes forsterkende evne (se ovenfor).

15 Foreliggende oppfinnelse kan lettere forstås med henvisning til de følgende eksempler.

20 Eksempler

De følgende materialer er brukt i eksemplene og er identifisert ved en stor bokstav.

25 Nitrilgummi

	<u>Gummi</u>	<u>Beskrivelse</u>	<u>Produsent</u>	<u>Akrylonitrilinnhold</u>
	A	2 000 NMG	Polysar	31,54%
30	B	Parakril 1 880	Uniroyal	22%
	C	Parakril CJLT	Uniroyal	39,5

EPDM-gummi

	<u>Gummi</u>	<u>Beskrivelse</u>	<u>Produsent</u>	<u>Etylen/propylenforhold</u>
35	D	505 EPDM	Uniroyal	57/43

SBR-gummi

<u>Gummi</u>	<u>Beskrivelse</u>	<u>Produsent</u>	<u>Bundet styren (%)</u>
E	1 502 SBR	Polysar	23,5

5

Polyestere

	<u>Polyester</u>	<u>Beskrivelse</u>	<u>Produsent</u>	<u>Komponenter</u>
10	A	Polyester 605 Tg = -1°C Krystallsmeltepunkt målt ved DSC = 153 og 180°C	Armstrong (eksperimentell)	Tereftalsyre (12,0 ekv.) Azelinsyre (8,0 ekv.) Etylenglykol (6,0 ekv.) Cykloheksandimetanol- R-90 (14,0 ekv.) og 1,6-heksandiol (5,0 ekv.)
15				
20		Polyester 751 Tg = -5°C Krystallsmeltepunkt målt ved DSC = 145°C	Armstrong (Eksperimentell)	Tereftalsyre (10,0 ekv.) Azelinsyre (10,0 ekv.) Etylenglykol (8,0 ekv.) Cykloheksandimetanol- R90 (15,0 ekv.) og 1,6-heksandiol (2,0 ekv.)
25				
30		Vitel VPE4709 Tg = 22 ± 6°C Krystallsmeltepunkt målt ved DSC = -5 ± 6°C	Goodyear Chem.	Tereftalsyre, Isoftalsyre og 1,4-butandiol
35		Vitel VPE5571A Tg = -5 ± 6°C Krystallsmeltepunkt målt ved DSC = 150° ± 8°C	Goodyear Chem.	Azelinsyre, Tereftalsyre og etylenglykol

En generelle fremgangsmåte som kan brukes for å fremstille de eksperimentelle polyesterene 605 og 751 er følgende: En 3 liters rundkolbe ble utstyrt med en pakket dampoppvarmet kjøler, en rører, et nitrogentilførselsrør og et termometer. De komponenter som skulle brukes (syrene, glykolene/diolene og en passende katalysator så som Fastcat 2001 tinkatalysator) ble tilsatt kolben, og blandingen ble omrørt og oppvarmet inntil man fikk 230°C. Under oppvarmingen ble nitrogenstrømmen økt inntil den nådde en mengde på ca. 42 liter pr. time. Destillatet ble oppsamlet, og da volumet hadde nådd ca. 85% av den forventete mengde på 438 g, ble syretallet undersøkt inntil det hadde falt til mindre enn 1,0. Overskuddet av glykol ble så fjernet, og molekylvekten ble økt ved å evakuere kolben til et trykk på mindre enn 5 mm og gradvis øke temperaturen til 260°C. Etter at sistnevnte temperatur var oppnådd, ble trykket langsomt senket til mindre enn 3 mm og så holdt på dette nivå inntil blandingen i kolben ble for tykk til at den kunne røres, eller at det var tydelig at det ikke opptrådte noen brukbare forandringer. Den teoretisk forventete mengde av destillat er 155 g. Den resulterende polyester ble så delvis avkjølt og så hellt over i en Teflonforet pyrexskål.

Risagner

Risagner ble kjøpt fra Multifil International, Inc. under navnet Fiber X. En siktanalyse av et typisk materiale ga følgende resultat når man brukte U.S. Standard sikter:

+ 100 Mesh	5%
+ 200 Mesh	20%
+ 325 Mesh	45%
- 325 Mesh	55%

Herdingsakseleratorer

De herdingsakseleratorer som ble brukt for vanlig herding av pakningsmaterialene inneholdt de komponenter som angitt nedenfor, basert på 380 g gummibindemiddel.

<u>Komponent</u>	<u>Vekt (gram)</u>
Zinkoksyd (Actox 16) aktivator	15
Stearinsyreaktivator	3
ALTAX (MBTS) primærakselerator	4,5
5 TMTD (Metyl TUADS) sekundærakselerator	1,5
Svovel RM-99 vulkaniseringsmiddel	4,5

<u>Komponent (bare for EPDM-blandinger)</u>	<u>Vekt (gram)</u>
Zinkoksyd (Actox 16) aktivator	14
10 Stearinsyreaktivator	2,8
Royalac 133 primærakselerator	2,24
Difenylguanidinsekundærakselerator	0,34
Svovel RM-99 vulkaniseringsmiddel	3,5

<u>Komponent (bare for SBR-blandinger)</u>	<u>Vekt (gram)</u>
Zinkoksyd (Actox 16) aktivator	14
Stearinsyreaktivator	2,8
ALTAX (MBTS) primærakselerator	4,2
TMTD (Metyl TUADS) sekundærakselerator	1,4
20 Svovel RM-99 vulkaniseringsmiddel	4,2

Nevnte ALTAX er benzotiazylsulfid, en tiazolakselerator, mens TMTD er en tiuramakselerator, mens nevnt Royalac 133 er en blanding av ditiokarbamat og tiazol. Alle disse akseleratorene er velkjente.

Eksempel 1

Dette eksempel illustrerer de fysiske egenskaper man får på pakningsmaterialer som er fremstilt ved hjelp av forskjellige nitrilgummier som er blandet med risagner og polyester A. Prosentverdiene for komponentene er gitt i vekt-%. Alle prøvene ble herdet ved eksponering overfor en elektronstråle i 11 minutter ved et doseringsnivå på 12,5 Mrad. Alle prøvene inneholdt 1% Schorchgard O for å stabilisere gummiene under blandingen. De fremstilte platene var seige og hadde en glatt læraktig overflate.

Som vist i tabellene så angir eksemplene 1A-1C at en reduksjon

161569

14

av mengden av nitrilgummi A og en økning av polyestermengden A, så får man en reduksjon av sammenpressbarheten men en økning i hardhet. I tillegg til dette så vil strekkfastheten øke, mens svellingen i vann, brennstoff C og ASDM #3 olje vil bli nedsatt.

5

Lignende forandringer kunne man observere for nitril B (eksemplene 1D og 1E) og nitril C (eksemplene 1F og 1G) når man eliminerte polyester A. Særlig betydningsfull var effekten av polyestere i eksempel 1F. Dette eksempel viste en bemerkelsesverdig lav

10 svelling i brennstoff C på bare 4%.

Som nevnt tidligere vil polyestere lette blandingen med risagnene, og således var blandingen i eksemplene 1C, 1E og 1G som ikke inneholdt noe polyester, relativt vanskelig å blande.

15

20

25

30

35

Prøve nr.	Nitrilgummi (%)	Polyester A (%)	Risagner (%)	Strekkfasthet (kg/cm ²)	Tetthet (g/cm ³)	Shore A hardhet	Prosent sammenpressbarhet (%) (gjenvinning)	% Volumøkning ved ASTM F-104		
								Type II	Vann	
1A	A	9,5	60,9	28,33	1,20	86	7,57 (88,8)	7	36	5
1B	A	4,9	62,1	16,87	1,13	76	16,4 (83,5)	17	40	6
1C	A	-	62,1	12,16	1,08	68	24,4 (86,8)	26	44	8
1D	B	9,7	62,1	14,27	1,09	-	12,7 (79,6)	15	46	13
1E	B	-	62,1	15,18	1,07	69	26,6 (88,5)	21	61	14
1F	C	9,7	62,1	26,08	1,22	-	9,23 (75,2)	21	4	8
1G	C	-	62,1	30,79	1,24	-	7,7 (82,0)	18	28	3

161569

161569

16

Eksempel II

Dette eksempel illustrerer blandinger av nitril A med risagner og forskjellige polyestere. Produktene ble enten herdet ved eksponering overfor en elektronstråle eller på vanlig kjent måte
5 slik det er angitt. Alle prøvene inneholdt 1% Scorchgard O, og eksemplene IIA, IIC og IIE, som ble svovelherdet, inneholdt 2,6 vekt-% av den akseleratorpakke som er beskrevet ovenfor.

Det kan angis at alle de prøver hvor man brukte en herding ved
10 hjelp av en elektronstråle, ga en økning av strekkfastheten og tettheten. På den annen side, så ga de prøver som var herdet på vanlig måte en bedre sammenpressbarhet og bedre svelling i vann.

15

20

25

30

35

Prøve nr.	Nitril-gummi (%)	Polyester (%)	Ris-agner (%)	Herde-metode	Strekk-fasthet (kg/cm ²)	Tetthet (g/cm ³)	Shore A hardhet	Prosent sammenpressbarhet (% gjenvinning)	% Volumøkning ved ASTM F-104 Type II Vann Br.st. C ASTM #3 olje
IA	28,6	A (9,5)	60,9	EB*	28,33	1,20	86	7,57 (88,8)	7 36 3
IIA	27,8	A (9,3)	59,3	SA**	17,58	1,07	74	21,3 (86,3)	25 38 7
IIB	28,6	C (9,3)	61,0	EB	28,05	1,14	-	11,1 (73,8)	21 24 6
IIC	27,8	C (9,3)	59,3	SA	23,97	1,07	80	16,4 (82,9)	21 37 7
IID	28,6	D (9,5)	61,0	EB	20,39	1,13	-	15,8 (80,9)	19 38 8
IIE	27,8	D (9,3)	59,3	SA	19,33	1,09	76	15,7 (86,8)	23 39 7

* EB = Elektronstråle

**SA = Svovelakselerator

161569

Eksempel III

5 Dette eksempel illustrerer effekten av forskjellige additiver på sammensetninger som består av nitrilgummi A, polyester A og risagner. For en sammenligning er det referert til eksempel 1A. Alle prøver ble herdet ved elektronstråle og inneholdt 1% Scorchgard O. Eksemplene IIIC og IIIF illustrerer også at i dette system så vil økende mengder av risagner øke strekkfastheten og produktets hardhet.

10 Norsorex er et polynorbornen som brukes som et gummiadditiv. Vestenamer er en polyoktenamer med høyt innhold av transisomeren og som brukes som et bearbeidingsmiddel og for å redusere svelling av gummiartikler i vann. RB-830 er et 1,2-syndiotaktin-polybutadien som er følsomt overfor strålingsherdning.

15

20

25

30

35

Prøve nr.	Nitril A (%)	Polyester A (%)	Ris-agner (%)	Additiv (%)	Strekfasthet (kg/cm ²)	Shore A hardhet	Prosent sammenpressbarhet (%) gjenvinning	% Volumøkning ved ASTM F-104 Type II	
								Vann	Brennstoff C ASTM #3 olje
IA	28,6	9,5	60,9	-	28,33	86	7,57 (88,8)	7	36
IIIA	26,7	9,5	60,9	Norsorex (1,9)	31,00	87	7,51 (83,0)	16	38
IIIB	26,7	9,5	60,9	Vestena- mer (1,9)	30,51	87	13,6 (85,0)	11	44
IIIC	26,7	9,5	60,9	RB-830 (1,9)	25,80	87	7,29 (87,0)	13	36
IIID	26,7	9,5	60,7	N-fenyl- maleimid (0,47) RB-830 (1,9)	25,94	88	7,31 (83,2)	15	42
IIIE	26,5	9,5	60,7	Norsorex (1,9) N-fenyl- maleimid (0,47)	24,39	84	9,33 (79,0)	15	46
IIIF	38,4	13,7	43,8	RB-830 (2,7)	16,38	84	7,50 (78,0)	14	39

161569

20

Eksempel IV

5 Dette eksempel illustrerer sammensetninger som inneholder EPDM-
gummi, polyester og risagner. Det angitte N-220 karbon frem-
stilles av Phillips Petroleum og er et meget finpartiklet
materiale som er kjent som et forsterkende materiale. Ved en
sammenligning mellom prøvene IVA og IVB, fremgår det imidlertid
at karbonet synes å ha liten forsterkende effekt i de fore-
liggende sammensetninger.

10

15

20

25

30

35

Prøve nr.	Gummi D (%)	Polyester A (%)	Additiv (%)	Ris- agner (%)	Herdnings- metode	Strekk- fasthet (kg/cm ²)	Shore A hardhet	Prosent sammen- pressbarhet (%) gjenvinning)	% Volumøkning ved ASTM F-104 Type II Vann Br. st. C ASTM# 3 olje	*	
IVA	26,6	9,5	-	60,8	SA	9,00	72	23,1 (70,1)	19	208	*
IVB	27,2	9,7	-	62,1	EB	23,48	83	9,33 (80,0)	12	150	137
IVC	26,2	9,5	N-220 karbon (2,4)	58,4	SA	13,99	69	31,2 (53,6)	26	143	*
IVD	27,2	9,7	N-220 karbon (2,4)	59,7	EB	19,19	82	10,3 (79,5)	14	138	128
IVE	26,1	9,3	Norsorex (1,9)	59,6	SA	16,45	81	15,5 (74,7)	16	123	171
IVF	27,6	9,5	Norsorex (1,9)	61,0	EB	24,18	85	10,7 (76,6)	18	151	135

* for nyk til å kunne måles.

161569

161569

Eksempel V

Dette eksempel illustrerer sammensetninger bestående av SBR-gummi, polyester og risagner. Resultatene viser klart at disse pakninger ikke er egnet for bruk sammen med brennstoff C eller ASTM # 3 olje, men er meget godt for bruk sammen med vann. Det fremgår videre som angitt i eksempel IV, at tilsetningen av N-220 karbon ikke synes å gi noen spesiell fordel.

Prøve Nr.	Gummi E (%)	Polyester A (%)	Additiv (%)	Ris-agner (%)	Hærdningsmetode	Strekkefasthet (kg/cm ²)	Shore A hardhet	Prosent sammenpressbarhet (%)	% Volumøkning ved ASTM F-104 Type II Vann Br.st. C ASTM # 3 olje
VA	27,2	9,7	-	62,1	EB	18,42	78	15,1 (73,6)	16 204 183
VB	26,5	9,5	-	60,6	SA	15,68	71	24,8 (74,1)	17 176 169
VC	27,2	9,7	N-220 karbon (2,4)	59,7	EB	20,18	83	10,4 (71,0)	18 119 142
VD	26,5	9,5	N-220 karbon (2,4)	58,2	SA	21,23	79	13,2 (66,4)	16 190 190

22

Eksempel VI

5 Dette eksempel illustrerer sammensetninger bestående av EPDM-
gummi og EPDM-nitrilgummiblandinger. Eksemplene IVA og IVB
er innsatt i tabellen for sammenlignings skyld. Tabellen
viser at EPDM og SDR-gummipakninger har betydelig større
svelling enn nitrilgummipakninger, når pakningene ble eksponert
overfor brennstoff C eller ASTM # 3 olje. Det kan også angis
at når mengden av risagner overstiger ca. 60% (som i eksempel
10 VIF), så kan man ikke få fremstilt en plate som lett lar seg
forme hvis man ikke tilsetter en bearbeidende olje, f.eks.
Circosal 480. Denne bearbeidingsoljen gir imidlertid en rela-
tivt høy grad av svelling i ASTM # 3 olje.

15

20

25

30

35

161569

Prøve- nr.	Gummi (%)	Polyester A (%)	Additiv (%)	Ris- agner (%)	Herdnings- metode	Strek- fasthet (kg/cm ²)	Shore A hardhet	Prosent sammen- pressbarhet (% gjenvinning)		F-104 Type II	Vann	Br.st. C	ASTM#3 olje
								179	156				
VIA	D-41,5	-	-	57,4	EB	18,21	67	22,1 (89,1)	8	179	156		
VIB	D-18,4 A-18,4	-	-	62,1	EB	20,39	76	14,6 (85,7)	11	106	75		
IVB	D-27,2	9,7	-	62,1	EB	23,48	83	9,33 (80,0)	12	150	137		
VIC	D-13,6 A-13,6	9,7	-	62,1	EB	33,53	89	5,9 (75,0)	12	86	63		
VID	D-13,3 A-13,3	9,5	-	60,7	SA	25,24	84	9,41 (76,9)	17	59	51		
IVA	D-26,6	9,5	-	60,8	SA	9,14	72	23,1 (70,1)	19	208	*		
VIE	D-31,1	4,7	-	60,8	SA	13,22	67	33,1 (73,6)	18	209	209		
VIF	D-18,0 A-18,0	-	-	60,7	-	(ville ikke la seg valse til en plate)							
VIG	D-17,3 A-17,3	- 480 olje (4,2)	- Circosal	58,2	SA	12,58	65	34,7 (75,5)	13	94	*		
VIH	D-34,4	- 480 olje (4,2)	- Circosal	58,0	SA	8,93	54	57,9 (45,1)	14	216	*		

24

* for myk til å kunne måles.

Eksempel VII

5 Dette eksempel illustrerer egenskapene for en pakning fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse når pakningen ble anvendt i en motor hvor den ble eksponert overfor motorolje ved temperaturer fra 121-135°C i 350 timer. Den motoren som ble brukt var en 1980 Chevrolet Chevette 1,6 L4 motor, med en overlegen kamaksel. Det indre overtrykket under prøven i motoren var fra 0,14-0,28 kg pr. cm².

10 Pakning IIIE ble brukt som en frontpakning, og flangetrykket varierte typisk fra 3,51 til ca. 21,1 kg pr. cm². Paknings-tykkelsen var 0,2 cm, og dens egenskaper kunne sammenlignes med Armstrong's kommersielle krok-nitrilgummipakninger YF-334, XC-300 og NK-730. Når imidlertid flangetrykket ble økt til ca. 15 70,3 kg pr. cm², så tålte pakning IIIE dette økt trykket, mens dette ikke var tilfelle med kork-gummipakningene.

Eksempel VIII

20 Dette eksempel illustrerer egenskaper for pakning IIID når denne ble brukt i en vannpumpe og som en termostathuspakning i ovennevnte Chevette-motor. Flangetrykket varierte fra 21,1 til 140,6 kg pr. cm², noe som er for høyt for korkpakninger, og kjølesystemets temperatur var ca. 95,3°C. Pakningene var til- 25 fredsstillende i 115 timer, da prøven ble avsluttet.

Eksempel IX

30 Dette eksempel illustrerer de resultater man fikk når risagner ble behandlet med forskjellige materialer. Eksemplene IXA og IXB er prøver hvor risagnene ble behandlet med vinyltrietoksy- silan som selges under varemerket A-151 Silan av Union Carbide. For en sammenligning og referanse er også de ubehandlede prøvene IA og IC hhv. innsatt i tabellen. Oljebehandlede risagner ble 35 også brukt i IXC, og pakningsmaterialet ble sammenlignet med eksempel IIA hvor risagnene var ubehandlet. De oljebehandlede risagnene er fremstilt i Riceland Foods og siktingen er slik at størrelsen er -80 mesh. Risagnene er angitt å inneholde 1%

161569

26

soyabønneolje som et støvabsorberende middel. Eksemplene IA, IC, IXA og IXB ble herdet ved hjelp av en elektronståle, mens eksemplene IIA og IXC ble svovelherdet.

- 5 Som en basis for sammenligning inneholder tabellen også data for flere kommersielle pakninger som alle er svovelherdet. Pakningene NC 710 og NC 711 er høykvalitetspakninger som er betydelig mer kostbare enn pakningene ifølge foreliggende oppfinnelse. NC 757 og NC 775 pakningene er billigere, men viser
- 10 tilsvarende dårlige sammenpressbarhet og gjenvinningsverdi. I tillegg til dette viser de også betydelig svelling i ASTM #3 olje.

15

20

25

30

35

Prøve nr. Gumi A (%) Polyester A (%) Risager (%) Risagbe-handling Silane Al51 Silane (0,4%) Strekkfasthet (kg/cm²) Shore A hardhet Prosent sammenpressbarhet (%) gjenvinning % Volumøkning ved ASTM F-104 Type II Vann Brennstoff C ASTM 3 olje

IA	28,6	9,5	60,9	-	28,33	86	7,57 (88,8)	7	36	5
IXA	28,6	9,5	60,9	Al51 Silane (0,4%)	23,83	86	8,37 (86,2)	20	36	5
IC	36,9	-	62,1	-	12,16	68	24,4 (86,8)	25	44	8
IXB	36,8	-	62,1	Al51 Silane (0,4%)	18,49	74	19,0 (86,7)	26	37	7
IIA	27,8	9,3	59,3	-	14,76	77	21,3 (86,3)	25	38	7
IXC	27,8	9,3	59,3	Soyabønne- olje (1%)	14,76	77	18,3 (80,1)	14	33	9
Armstrong NC 710 kommersiell pakning					33,11	67	30,0 (85,4)	3	27	4
Armstrong NC 711 kommersiell pakning					61,86	82	16,5 (83,6)	5	22	-2
Armstrong NC 757 kommersiell pakning					-	50-70	35-55 (70)	-	-	25
Armstrong NC 775 kommersiell pakning					-	70-85	10-25 (75)	-	-	25

27

161569

Eksempel X

5 Dette eksempel illustrerer de gasstettende egenskaper for nitril-
gummiholdige pakninger ifølge foreliggende oppfinnelse sammen-
lignet med tetningsegenskaper for typiske og vanlig kjente kork-
gummipakningssammensetninger. Gasslekkasjeprøven ble utført
ved hjelp av et elektronmekanisk luftlekkasjeprøveapparat ifølge
10 velkjente fremgangsmåter. Resultatene viser også at hvis det
er ønskelig med god gasstetning for en pakning, så vil det være
fordelaktig at risagnene på forhånd er behandlet med soyabønne-
olje (som vist i eksempel IXC), eller en annen olje.

<u>Prøve</u>	<u>Flangetrykk (kg/cm²)</u>	<u>Lekkasjehastighet (kg/cm²/min.)</u>
Kork-gummi	14,06	0,0703
	35,15	0,0007
IA	16,17	0,0240
	24,61	0,0035
	32,34	0
IIA	16,17	0,0175
	24,61	0,0007
IXC	16,17	0,0063
	24,61	0,0003
	32,34	0,0007

Foreliggende oppfinnelse er ikke begrenset av de beskrivelse og
eksempler som er angitt ovenfor, men innbefatter alle de modifi-
30 kasjoner som inngår i de etterfølgende krav.

P a t e n t k r a v

1. Herdet pakningsmateriale, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at det er fremstilt fra en blanding
5 inneholdende pr. vekt: 100 deler av et gummibindemiddel;
fra 5 til 1 000 deler pulveriserte risagner; og fra 1 til
200 deler av en polyester fremstilt fra minst en monomer
diol og minst en monomer disyre eller syrederivat, og
hvor polyestere i det minste er delvis krystallinsk under
10 romtemperaturbetingelser og har en Tg-verdi fra -50°C til
 $+80^{\circ}\text{C}$ og en vektmidlere molekylvekt fra 1 000 til 500 000.
2. Herdet pakningsmateriale ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at nevnte blanding inneholder
15 for hver 100 deler av gummibindemiddelet fra 50 til 800
deler risagner og fra 10 til 150 deler polyester.
3. Herdet pakningsmateriale ifølge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at gummibindemiddelet
20 er nitrilgummi, SBR-gummi, neoprengummi, EPDM-gummi eller
blandinger av disse.
4. Herdet pakningsmateriale ifølge krav 1-3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polyestere inne-
25 holder områder hvor polyestere i det minste delvis er
krystallinsk under romtemperaturbetingelser, men som kan
få en i alt vesentlig ikke-krystallinsk tilstand ved de
driftsbetingelser hvor pakningen anvendes.
- 30 5. Herdet pakningsmateriale ifølge krav 1-4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte risagner i
alt vesentlig består av partikler som er mindre enn 30 mesh
(US standard).
- 35 6. Herdet pakningsmateriale ifølge krav 5, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at nevnte partikler er mindre enn
80 mesh.

7. Herdet pakningsmateriale ifølge ethvert av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte polyester har en molekylvekt fra 2 000 til 300 000.

5 8. Herdet pakningsmateriale ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte molekylvekt varierer fra 2 000 til 50 000.

10 9. Herdet pakningsmateriale ifølge ethvert av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte Tg-verdi varierer fra -20 til +35°C.

15 10. Fremgangsmåte for fremstilling av et pakningsmateriale ifølge ethvert av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at man fremstiller en blanding som pr. vekt inneholder

(a) 100 deler av et gummibindemiddel;

20 (b) fra 5 til 1 000 deler pulveriserte risagner; og

(c) fra 1 til 200 deler av en polyester fremstilt av minst én monomer diol og minst en monomer difunksjonell syre eller syrederivat, og hvor nevnte polyester i det minste delvis er krystallinsk under romtemperaturbetingelser og har en Tg-verdi fra
25 -50 til +80°C og en vektmidlere molekylvekt fra 1 000 til 500 000; og

30 former nevnte blanding til den ønskede konfigurasjon, hvorefter blandingen herdes.

35 11. Fremgangsmåte ifølge krav 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at man anvender en blanding for hver 100 deler av risagner og fra 10 til 150 deler polyester.

12. Fremgangsmåte ifølge krav 10 eller 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at man som gummibindemiddel an-

vender nitrilgummi, SBR-gummi, neoprengummi, EPDM-gummi eller blandinger av disse.

- 5 13. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 10-12, k a r a k t e r i s e r t v e d at man anvender ris- agner som i alt vesentlig består av partikler som er mindre enn 30 mesh (US standard), fortrinnsvis mindre enn 80 mesh.
- 10 14. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 10-14, k a r a k t e r i s e r t v e d at man anvender en polyester med en molekylvekt fra 2 000 til 300 000, fortrinnsvis fra 2 000 til 50 000.
- 15 15. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 10-16, k a r a k t e r i s e r t v e d at man anvender en polyester med en Tg-verdi fra -20 til +35°C.

20

25

30

35