



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50162

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 22.VI.1963 (P 101 953)

Pierwszeństwo: 26.VI.1962 Włochy

Opublikowano: 20.X.1965

Kl. ~~39 b, 4/01~~

39 b³, 8/02

MKP C 08 d

9/02

UKD



Współtwórcy wynalazku: Gerolamo Marchesini, Michele Manica

Właściciel patentu: Pirelli S.p.A., Mediolan (Włochy), Montecatini Società Generale per l'Industria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Kompozycja kopolimerów dająca się wulkanizować

1

Wynalazek dotyczy dających się wulkanizować kompozycji na podstawie kopolimerów olefinowych. Z kompozycji według wynalazku można wytwarzać w szczególności kable elektryczne i inne wyroby elastyczne stosowane w elektrotechnice, posiadające dużą odporność na ozon oraz na zjawisko ulotu i mające szczególnie korzystne zastosowanie przy średnich i wysokich napięciach.

Wiadomo, że elastomery, aby mogły być zastosowane w elektrotechnice przy średnich i wysokich napięciach (kable elektryczne, materiały izolacyjne, uszczelki, złączki i zaciski izolujące i tym podobne), muszą odpowiadać szczególnie wysokim wymaganiom, jeśli chodzi o ich właściwości elektryczne. Materiały te muszą wykazywać mianowicie:

- 1) wysoką stałą izolacyjną
- 2) niewielkie straty dielektryczne
- 3) niską stałą dielektryczną
- 4) dużą odporność na ozon
- 5) dużą odporność na jonizację

Właściwości te nie mogą ulegać zmianie w miarę upływu czasu ani pod wpływem wilgoci. Wyroby powinny mieć również pewną wytrzymałość mechaniczną, być możliwie ekonomiczne i dać się łatwo wytworzyć z mieszanin, dających się przetwarzać na maszynach stosowanych w przemyśle gumowym.

2

Najbardziej ekonomiczne materiały kauczukowe stosowane dotychczas nie są jednak odpowiednie do zastosowania przy średnich i wysokich napięciach elektrycznych, ponieważ wykazują słabą odporność na ozon i zjawiska jonizacji. Zależy to zasadniczo od nienasyconego charakteru pospolitych naturalnych i syntetycznych elastomerów.

Ostatnio odkryto nowy typ elastomerów, które odznaczają się dużą odpornością na ozon i bardzo dobrymi właściwościami elektrycznymi wskutek zasadniczo nasyconego, bezpostaciowego charakteru podstawowych produktów, którymi są kopolimery etylenu z alfa-olefinami, szczególnie etylenu z propylenem lub butenem-1, wytworzone przy użyciu specjalnego układu katalizatorów na bazie rozpuszczalnego w węglowodorach związku metalu przejściowego, korzystnie związku wanadowego i metaloorganicznego związku glinowego, zwłaszcza trójalkiloglinu i alkilohalogenków glinowych.

Kopolimery te wykazują w dużym stopniu wszystkie powyższe właściwości elektryczne wymagane przy średnich i wysokich napięciach, odznaczają się natomiast raczej słabymi właściwościami mechanicznymi i, jak w przypadku większości syntetycznych kauczuków, wymagają zastosowania środków wzmacniających. Jako środki takie można stosować substancje nieorganiczne lub związki organiczne.

We wszystkich tych przypadkach uzyskuje się rzeczywiste wzmocnienie i polepszenie właściwości mechanicznych; mieszanina jest jednak trudna do przetwarzania, co utrudnia na przykład wytwarzanie wyrobów o mniej lub więcej skomplikowanym kształcie przez wytłaczanie, wtryskiwanie, prasowanie lub kalandrowanie.

Wiadomo, że w celu polepszenia obrabialności mieszanin syntetycznych kauczków, wprowadza się do nich bardziej lub mniej znaczne ilości napełniaczy nieorganicznych mających również znaczenie wzmacniające. Jako napełniacze takie stosuje się różne typy sadzy, krzemionki, glinu, kaolinu, soli i tlenków metali i tym podobne.

Wszystkie te napełniacze obniżają jednak w większym lub mniejszym stopniu właściwości elektryczne.

W celu otrzymania dobrych właściwości wytrzymałościowych i dobrej obrabialności mieszanin, proponowano zastosowanie pewnych kompozycji, które mogą być wulkanizowane przy zastosowaniu nadtlenu i siarki, w skład których wchodzi kopolimer etylenu z alfa-olefiną, polimer zawierający nienasycone wiązania winylowe i „biały” napełniacz nieorganiczny, z ewentualną domieszką mydeł ołowiowych i cynkowych.

Produkty wytworzone z tych mieszanin zachowują dobre właściwości elektryczne, lecz nadają się do zastosowania tylko przy średnich napięciach.

Stwierdzono, że pożądane zjawiska wzmocnienia i dobrej obrabialności przy produkcji wyrobów dla zastosowania w elektrotechnice można otrzymać (przy równoczesnym utrzymaniu dobrych właściwości elektrycznych wyjściowych kopolimerów, co umożliwia zastosowanie tych wyrobów również przy wysokich napięciach) przez włączenie do mieszanin zawierających kopolimer etylenu i alfa-olefinu oraz czynniki wulkanizujące mieszaniny na podstawie polimeru zawierającego nienasycone wiązanie winylowe i poliwinylbenzenu (wytworzonego przez rodnikową polimeryzację monomerycznego dwuwinylobenzenu, w którym rozpuszczono polimer zawierający nienasycone wiązanie winylowe).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest więc dająca się wulkanizować mieszanina kopolimeru etylenu i alfa-olefiny, i produktu polimeryzacji monomerycznego dwuwinylobenzenu, w którym rozpuszczono polimer zawierający nienasycone wiązanie winylowe.

Mieszaniny według wynalazku zawierają 10—50% wagowych w stosunku do wagi kopolimeru równomiernie zdyspergowanej mieszaniny polimerów dwuwinylobenzenu i polimerów lub kopolimerów sprzężonych dwuolefin.

Mieszaninę kopolimeru sprzężonych dwuolefin i polidwuwinylobenzenu wytwarza się przez rozpuszczenie polimeru lub kopolimeru sprzężonych dwuolefin w monomerycznym dwuwinylobenzenu, a następnie poddanie roztworu polimeryzacji rodnikowej przez działanie jednym z powszechnie znanych inicjatorów. Stwierdzono, że wystarczające jest ogrzewanie do temperatury 130—170°C. W celu

zmniejszenia lepkości roztworów, można mieszaninę polimeryzacyjną rozcieńczyć rozpuszczalnikiem węglowodorowym takim jak ksylen, czterowodoronaftalen, dziesięciowodoronaftalen i tym podobne. Następnie mieszaninę reakcyjną poddaje się destylacji z parą wodną w celu usunięcia rozpuszczalnika i pozostałości monomeru po czym suszy się. Otrzymuje się biały, tłustawy produkt, częściowo rozpuszczalny w węglowodorach, dobrze mieszający się z kopolimerem etylenu i alfa-olefiny.

Jako polimer zawierający nienasycone wiązanie winylowe stosuje się polimery sprzężonych dwuolefin o łańcuchach 1,2 — lub 3, 4 — wytworzone przy użyciu katalizatorów na podstawie metali alkalicznych, np. polibutadien, 1,2 lub 3,4-poliizopropen, kopolimery dwuolefin ze styrenem lub jego homologami, zwłaszcza kauczek butadienowo-styrenowy (S.B.R.).

Organiczną kompozycję polimeru zawierającego nienasycone wiązanie winylowe i dwuwinylobenzenu wytwarza się przy stosunku 20—80% polimeru na 80% — 20% dwuwinylobenzenu w polimeryzowanych roztworach.

Produkty otrzymane z mieszanek według wynalazku są na tyle łatwo obrabialne, że nie wymagają dalszych domieszek napełniaczy nieorganicznych i posiadają pożądane właściwości mechaniczne.

Nieobecność napełniacza nieorganicznego jest przyczyną uzyskiwania dobrych właściwości elektrycznych, praktycznie równych właściwościom kopolimeru, mieszanin zawierających do 50% polimeru dwuwinylobenzenu i polimeru zawierającego wiązania winylowe. Z drugiej strony dobre właściwości wytrzymałościowe i obrabialność uzyskuje się już przy mieszaninach zawierających 10% kompozycji. Korzystny skład mieszanin wynosi więc 10—50% kompozycji i 90% — 50% kopolimeru.

Do mieszanin składających się z kopolimeru etylenu i alfa-olefiny oraz z kompozycji polimeru dwuwinylobenzenu z polimerem zawierającym wiązania winylowe, można oczywiście dodać plastyfikatory, przeciwutleniacze i inne domieszki, o ile nie zmieniają one dobrych właściwości elektrycznych zwulkanizowanych produktów i nie kolidują ze środkami wulkanizującymi.

Jako środki wulkanizujące można stosować nadtlarki organiczne z siarką lub bez niej, np. trzeciorzędowe alkilonadtlenki (nadtlenek dwucieczkowego butylu), arylnadtlenki (nadtlenek benzoilu), dwuaralkylnadtlenki (nadtlenek dwukumylu), mieszane nadtlenki alkiloaralkylowe (nadtlenek trzeciorzędowo butylo kumylowy), możliwe z częścią wodorów zastąpioną przez chlorowec i dwunadtlenki.

Ilość nadtlenu w mieszaninach wulkanizacyjnych wynosi 0,1—10% wagowych w stosunku do polimeru, a ilość siarki wynosi 0,1—3, korzystnie 0,5—1,5 gramoatomów na jedną gramocząsteczkę nadtlenu.

Wulkanizację kompozycji według wynalazku prowadzi się przez ogrzewanie do temperatury 120—220°C, korzystnie 140—180°C.

Niżej podany jest przykład wytwarzania kompozycji polimeru dwuwinylobenzenu i polimeru zawierającego wiązanie winylowe.

Przykład I. Preparat wytwarza się przy użyciu Plastyfikatora 32 (znak handlowy Bunawerke Hüls, oznacza polibutadien sodowy o ciężarze cząsteczkowym 9000—30 000 zawierający 35% wagowych polibutadienu o strukturze 1,4 i 65% wagowych polibutadienu o strukturze 1,2) i dwuwinylobenzenu w stosunku wyjściowym 40:60.

300 g Plastyfikatora 32 rozpuszcza się w 1000 cm³ ksylenu i następnie wprowadza wraz z 450 g dwuwinylobenzenu do kolby zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło, po czym kolbę tę zanurza się w ogrzewającej łaźni wazelinowej. Kiedy temperatura wewnątrz kolby osiągnie 154°C zaczyna się polimeryzacja dwuwinylobenzenu. Po krótkotrwałym początkowym zmętnieniu mieszanego roztworu, następuje niemal natychmiastowe strącanie. Mieszanie kontynuuje się około 5 minut, po czym chłodnicę zwrotną, zastępuje się chłodnicą poziomą i usuwa się ksylen przez destylację z parą wodną. Osad suszy się w suszarce pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze około 80°C do uzyskania stałego ciężaru. Ostatecznym produktem jest tłustawy proszek, częściowo rozpuszczalny w węglowodorach.

Przykład II. Powyższą kompozycję organiczną zastosowano jako napełniacz w mieszaninach z kopolimerem etylenowo-propylenowym (zawierającym około 45% molowych etylenu i mającym lepkość Mooney'a (ML 1÷4) w temperaturze 100°C = 45) wulkanizowanym w prasie z nadtlaniem kumylu w temperaturze 65°C przez 30 minut.

Różne mieszaniny oznaczone literami B, C, D itd. podane w tablicy I poddano próbom dla określania ich zdolności wytłaczania (wskaźnik wytłaczania Garveya) i właściwości mechanicznych. Próba A jest próbą kontrolną, gdyż nie zawiera kompozycji organicznej wytworzonej w przykładzie I. Dane te wraz ze składem mieszanin podano w tablicy I. Mieszaniny poddano również próbom dla określenia ich odporności na ozon w pomieszczeniu ze znacznym stężeniem ozonu (400 części na milion).

Próby prowadzono porównując ich wyniki z właściwościami innych znanych kauczuków odpornych na ozon takich jak kauczuk butylowy, polichloropren, silikon i chlorosulfonowany polietylen.

Wyniki przy zastosowaniu kopolimeru etylenowo-propylenowego i etylenowo-butenowego okazały się dużo lepsze niż przy pierwszych dwóch elastomerach; ich odporność na ozon była natomiast podobna do odporności ostatnich dwóch elastomerów, które, jak wiadomo, są bardzo drogie.

Tablica I

Mieszanina	A	B	C	D	E	F	G	H	I
polimer etylenowopropylenowy	100	100	100	100	100	100	100	100	100
kompozycja organiczna według przykładu I	—	10	20	30	40	50	60	80	100
nadtlenek kumylu	2	2	2	2	2	2	2	2	2
siarka	—	—	—	—	—	—	—	—	—
lepkość Mooney'a ML (1÷4) temperatura 100°C	45	41	44	50	52	54	56	60	69
wskaźnik wytłaczania Garvey'a	8	10	11	12	14	15	16	16	16
graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kG/cm ²	15	40	60	67	70	72	90	97	107
wydłużenie przy zerwaniu w %	550	350	290	250	220	180	150	98	10
współczynnik przy 100% wydłużenia w kG/cm ²	8	8	13	26	30	43	73	—	—
trwałe odkształcenie w %	228	10	11	—	—	—	—	—	—
wytrzymałość na rozdarcie w kG/cm ²	6	11	16	23	25	31	50	34	—

Przykład III. Stosując mieszaninę E według tablicy I, to jest zawierającą 100 części kopolimeru, 40 części kompozycji organicznej według przykładu I i 2 części nadtlenku, wytłoczono kabel zawierający żyłę miedzianą o przekroju 125 mm² i o grubości izolacji 11 mm po czym wulkanizowano go w autoklawie przez 2 godziny w temperaturze 165°C. W warstwie izolacyjnej wytworzono celowo pęcherzyk powietrza w celu uzyskania napięcia jonizacji 8 kV. Następnie poddano kabel napięciu zmiennemu 60 kV przy 500 Hz. Po kil-

kumiesięcznej eksploatacji nie stwierdzono śladów przepalania ani zmian właściwości elektrycznych. Oznaczano również następujące właściwości elektryczne zwulkanizowanej mieszaniny:

wytrzymałość dielektryczna	35 kV/mm
stała izolacyjna	80000 MΩkm
stała dielektryczna	2,3
stała dielektryczna po zanurzeniu w wodzie o temperaturze 75°C przez 14 dni	2,6

stała dielektryczna 2,25
stała dielektryczna po 14-dniowym
zanurzeniu w wodzie o tempera-
turze 65°C 2,55

Straty dielektryczne określono przy dwóch tem-
peraturach i uzyskano następujące dane:

w temperaturze 25°C
pod napięciem — 1600 V/mm; $\text{tg}\delta$ — 0,0031

w temperaturze 100°C
pod napięciem — 1600 V/mm; $\text{tg}\delta$ — 0,0062

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja kopolimerów dająca się wulkani-
zować, na podstawie nasyconego bezpostacio-
wego kopolimeru etylenu z alfaolefiną, w szcze-
gólności etylenu z propylenem lub butenem, za-
wierająca nadtlenuk organiczny jako środek
wulkanizujący z domieszką lub bez domieszki
siarki, **znamienna tym**, że zawiera 10%—50%
wagowych w stosunku do wagi kopolimeru ró-
wnomiernie zdyspergowanej mieszaniny poli-
merów dwuwinylobenzenu i polimerów lub
kopolimerów sprzężonych dwuolefin, wytwarza-

nej przez rodnikową polimeryzację dwuwinylo-
benzenu zmieszanego z polimerem lub kopoli-
merem dwuolefinowym.

2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**,
że zawiera mieszaninę polidwuwinylobenzenu
i polimerów sprzężonych dwuolefin o łańcu-
chach 1,2- lub 3,4-, wytworzonych przy użyciu
katalizatorów na podstawie metali alkalicz-
nych.
3. Kompozycja według zastrz. 1 i 2, **znamienna
tym**, że zawiera mieszaninę polidwuwinyloben-
zenu i polimeru takiego jak polibutadien sodo-
wy lub litowy z przewagą łańcucha 1,2-, 1,2-po-
liizopropen i 3,4-poliizopropen.
4. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**,
że zawiera mieszaninę polidwuwinylobenzenu
i kopolimerów dwuolefin ze styrenem, szczegó-
lnie kopolimeru butadienowo-styrenowego.
5. Kompozycja według zastrz. 1—4, **znamienna
tym**, że zawiera 20%—80% wagowych polime-
ru lub kopolimeru olefinowego.
6. Kompozycja według zastrz. 1—5, **znamienna
tym**, że zawiera jako środek wulkanizujący
nadtlenek w ilości 0,1%—10% wagowych w sto-
sunku do polimeru oraz siarkę w ilości 0,1—3,
korzystnie 0,3—1,5 gramoatomów na jedną gra-
mową cząsteczkę nadtlenku.

