



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45906

KI 39b, 22/06

Pirelli Società per Azioni

39 b⁴, 29/12

Mediolan, Włochy

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania nadających się do wulkanizacji mieszanek zawierających zasadniczo liniowy i bezpostaciowy kopolimer etylenu z alfa-olefinami

Patent trwa od dnia 23 kwietnia 1960 r.

Pierwszeństwo: 29 kwietnia 1959 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nadających się do wulkanizacji mieszanek, zawierających zasadniczo liniowy i bezpostaciowy kopolimer etylenu z α -olefinami, w szczególności z butenem i propylenem.

Elastomery zawierające kopolimery etylenu z α -olefinami, w szczególności kopolimery etylenowo-propylenowe, etylenowo-butenowe posiadają wysoce korzystne właściwości do różnego użytku, mianowicie, doskonałą odporność na ścieranie i na starzenie pod wpływem ciepła i ozonu. Poza tym odznaczają się wysoką przepuszczalnością gazów, dobrą odpornością na światło i czynniki atmosferyczne, mają jasny kolor, przy czym potrzebne do ich wytwarzania surowce są tanie i łatwo dostępne.

Jednakże te kopolimery mają niską lepkość i nawet w mieszaninie z wypełniaczami mają tendencje pod wpływem ogrzewania do kruszenia się, zamiast nabierania cech pasty, szczególnie gdy stosuje się kopolimery wysokocząsteczkowe. Powyższe niedogodności przeszkadzają w wiązaniu elastomeru ze sobą lub z innymi materiałami i również przeszkadzają w dyspersji szarż i wytłaczaniu.

Jeśli kopolimery mają bardzo wysoki ciężar cząsteczkowy i w wyniku tego wysoką lepkość (80 — 100 Mooney i wyżej) stwarza to trudności w prowadzeniu procesu w zwykłych urządzeniach do wytwarzania naturalnego kauczuku.

Przez zmieszanie zasadniczej mieszaniny kopolimeru etylenowo-propylenowego bądź z mi-

neralnymi wypełniaczami, takimi jak kaolin, węglan wapniowy, tlenek talku i tlenek cynku bądź wypełniaczami organicznymi np. sadzą lub nie, z plastifikatorami takimi jak makro- lub mikrokryształiczna parafina stwierdzono wyraźnie korzyści, jakkolwiek wymagane ilości tych domieszek są tak wysokie (co najmniej 10 – 20% ilości polimeru), że wpływają w określony sposób na pewne właściwości końcowych produktów. Przez rozcieńczenie polimeru, jak proponowano, innymi naturalnymi lub syntetycznymi kauczukami, możliwe dalsze dodanie parafiny, można pewne właściwości polepszyć, lecz wymagane w tym celu ilości kauczuku są na ogół bardzo wysokie, tak że niektóre nieodłączne właściwości kopolimeru etylenowo-propylenowego są osłabione.

Na przykład mieszanina równych ilości kopolimeru z naturalnym kauczukiem wykazuje złą odporność na ozon i wytrzymałość na termiczne starzenie się, oraz wzrost dążności do absorbowania wilgoci.

Wynalazek ma na celu usunięcie tych niedogodności.

Zgodnie z wynalazkiem cel ten osiąga się przez dodanie do liniowego zasadniczo bezpostaciowego kopolimeru z etylenu i α -olefiny, niskocząsteczkowego polimeru dającego się kowulkanizować z tym kopolimerem, o lepkości rzędu 500 – 30.000 poisów w temperaturze 20°C.

Stwierdzono na przykład, że przez zmieszanie 100 części kopolimeru etylenowo-propylenowego z 2 – 40 częściami dającego się kowulkan-

nizować polimeru o niskim ciężarze cząsteczkowym, można otrzymać wyroby odlewane, wytłaczane lub kalandrowane nawet w urządzeniu, które nie różni się znacznie od zwykłego urządzenia do wytwarzania syntetycznych lub naturalnych kauczków.

W sposobie według wynalazku jako niskocząsteczkowe polimery stosuje się: ciekły depolimeryzowany naturalny kauczuk, ciekłe kopolimery butadienowo-styrenowe, polimery butadienowe, w szczególności te, które otrzymano stosując katalizatory sodowe, lub niskocząsteczkowe polimery posiadające zasadniczo budowę cis – 1,4, otrzymane przez zastosowanie katalizatorów metaloorganicznych.

Należy zaznaczyć, że wynalazek nie dotyczy stosowania niskocząsteczkowych polimerów takich jak ciekły kauczuk butylowy lub poliizobutyleny, które nie kowulkanizują się lub depolimeryzują pod działaniem inicjatorów rodnikowych, takich jak nadtlenki, które prowadzą do tworzenia wiązań poprzecznych w kopolimerze z etylenu i α -olefin.

Następujący przykład wyjaśnia wynalazek.

Przykład. W mieszalniku Bandury wytwarza się w temperaturze nieprzekraczającej 120°C mieszaniny przedstawione w poniższej tabeli. Całkowite wymieszanie i zadowalającą dyspersję szarzy otrzymuje się w ciągu 15 minut.

W późniejszym stadium, po oziębieniu masy dodaje się w mieszalniku walcowym nadtlenek i siarkę.

	1	2	3	4
Kopolimer etylenowo-propylenowy lub kopolimer etylenowo-butenowy, zawierający około 50% moli etylenu, (lepkość 87 Mooney ML w temperaturze 100°C)	100	100	100	100
kalcynowany kaolin	100	100	—	—
sadza F E F	—	—	35	35
glejta ołowiana	1,5	1,5	1,5	1,5
chlorowany nadtlenek p-trzeczorząd. butylu	4,0	4,0	4,0	4,0
polibutadien sodowy (lepkość 500 poisów w temperaturze 20°C)	—	20	—	20

Stwierdzono następującą lepkość surowych produktów: lepkość (Mooney ML w temperaturze 100°C) 121 45 114 37.

Masę wulkanizowano następnie w prasie w

formie przez ogrzewanie do temperatury 153°C w ciągu 45 minut.

Mechaniczne właściwości wulkanizowanego produktu są następujące:

	1	2	3	4
wytrzymałość na rozciąganie ASTM Nr D 412—415 kg/mm ²	0,580	0,540	1.000	1.000
wydłużenie %	330	350	240	310
odporność na ozon (ASTM D 470—54T section 43 stężenie ozonu 0,25 (0,3%))	mija	mija	mija	mija
trwałe odkształcenie ASTM %	5	7	3	4

Zjawisko plastyfikacji dających się kowulkanizować niskocząsteczkowych polimerów pokazuje następująca tablica, która wskazuje na zmiany lepkości jako na funkcję stosunku po-

libutadienu sodowego dodanego do kopolimeru etylenowo-propylenowego lub etylenowo-butenowego wymienionego wyżej, w nieobecności innych składników:

	części na 100 części kopolimeru				
polibutadien sodowy	0	2,5	5	10	20
Lepkość (Mooney ML w temperaturze 100°C)	88	67	26	20	15

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nadających się do wulkanizacji mieszanek zawierających liniowy, zasadniczo liniowy bezpostaciowy kopolimer etylenu z α -olefinami, znamienny tym, że stosuje się dodatek niskocząsteczkowego polimeru o lepkości rzędu 500 — 30.000 poisów w temperaturze 20°C, dającego się kowulkanizować z kopolimerem.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako niskocząsteczkowy polimer stosuje się depolimeryzowany naturalny kauczuk, kopolimer butadienowo - styrenowy, polibutadien lub mieszaninę dwóch lub kilku tych produktów.

Pirelli Società per Azioni
Montecatini Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy