

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94 653

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.03.73 (P. 161409)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.09.74

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP C08d 9/08

Int. Cl.² C08L 23/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Stamicarbon B.V., Geleen (Holandia)

Mieszanka gumowa

Przedmiotem wynalazku jest mieszanka gumowa o zwiększonej kleistości, składająca się z nowego kauczuku będącego kopolimerem etylenu, co najmniej jednego innego α -alkenu i ewentualnie jednego lub kilku polienów, oraz jednego lub kilku środków zwiększających kleistość i ewentualnie jednego lub kilku olejów, napełniaczy i/lub pigmentów i/lub środków wulkanizujących i/lub przyspieszaczy wulkanizacji.

Kauczuki będące kopolimerami etylenu, co najmniej jednego innego α -alkenu i ewentualnie jednego lub więcej polienów, mają znaczenie przemysłowe i odznaczają się doskonałą odpornością na działanie ozonu, warunków atmosferycznych i na starzenie. To połączenie właściwości pozwala stosować je do różnych celów. Posiadają one jednak bardzo słabą, bądź też nie posiadają wcale kleistości, tzn. zdolności adhezji powierzchni niewulkanizowanego kauczuku do innej powierzchni podobnego niewulkanizowanego kauczuku. Odpowiedni poziom kleistości konieczny jest do wytwarzania wielu wyrobów, zwłaszcza wielowarstwowych, takich jak pasy napędowe, taśmy przenośnikowe a zwłaszcza opony samochodowe. Odpowiednio wysoka kleistość zapewnia powstawanie trwałego połączenia pomiędzy różnymi warstwami wyrobów podczas ich konfekcjonowania i wulkanizacji.

Aby skompensować brak kleistości kauczuków, będących kopolimerami etylenu, co najmniej jednego α -alkenu i ewentualnie jednego lub więcej polienów, dotychczas zazwyczaj na wszystkie łączone powierzchnie zawierających je mieszanek gumowych nakładano warstwę kleju, co umożliwiało ich łączenie w strukturę warstwową. Postępowanie takie jest jednak pracochłonne, a także niepożądane w produkcji na skalę przemysłową, gdyż stwarza niebezpieczeństwo ze względu na łatwopalność większości stosowanych rozpuszczalników organicznych, a ilość kauczuku naturalnego potrzebnego do sporządzenia mieszanki o odpowiedniej kleistości jest tak duża, że znacznie obniża odporność zwulkanizowanego wyrobu na działanie ozonu i na starzenie. Ponadto właściwości fizykochemiczne zwulkanizowanej mieszanki są znacznie gorsze niż mieszanek wykonanych

z poszczególnych polimerów, a nie można w prosty sposób przeprowadzić skutecznej współwulkanizacji mieszanek zawierającej mieszaniny tych polimerów.

Opracowano szereg żywic, zwiększających kleistość, takich jak np. produkty kondensacji fenolu z aldehydami, produkty kondensacji acetyleny, alkilowane żywice fenolowe (np. produkowane pod nazwą handlową Amberol ST 140 X), fenolowane żywice izoprenowe i fenolowane żywice kopolimerów izoprenu. Zaletą takich żywic jest to, że dają się one łatwo homogenizować w kauczuku i w związku z tym nie ma potrzeby nakładania ich warstwy na powierzchnię mieszanki. Jednak ilość takiego środka zwiększającego kleistość potrzebną do zapewnienia mieszanke dostatecznej kleistości jest na ogół tak duża, że oddziałuje niekorzystnie na właściwości zwulkanizowanego produktu. Ponadto żywice te, stosowane w dużych ilościach, mają skłonność do migracji ku powierzchni mieszanki (zjawisko znane jako wypacanie). I tak w walcowanych i kalandrowanych mieszankach opartych na kopolimerach kauczukowych nadmierne wypacanie powodowane dużą zawartością środków zwiększających kleistość powoduje ryzyko, że początkowo korzystny ich wpływ całkowicie zanika podczas składowania mieszanki. Ponadto duża zawartość środków zwiększających kleistość może wywierać odwrotny wpływ, a co więcej stosowanie dużych ilości środków zwiększających kleistość jest kosztowne.

To doświadczenie poparte licznymi próbami z różnymi środkami zawierającymi kleistość i z różnymi kauczukami będącymi kopolimerami etylenu doprowadziło znawców do wniosku, że nie można przez dodanie środka zwiększającego kleistość tak zwiększyć kleistości kauczuków będących kopolimerami etylenu, aby uzyskać mieszanki oparte na tych kauczukach i środkach zwiększających kleistość, które odznaczałyby się odpowiednią kleistością.

Przedmiotem wynalazku są mieszanki gumowe zawierające jako polimer nowy kauczuk będący kopolimerem etylenu, co najmniej jednego innego α -alkenu i ewentualnie jednego lub kilku polienów, charakteryzujący się tym, że jego termogram, zarejestrowany podczas różnicowej analizy kalometrycznej przy szybkości chłodzenia $8^{\circ}\text{C}/\text{minutę}$ i pokazujący ciepło krystalizacji jako funkcję temperatury w odróżnieniu od znanych kauczuków etylenowo-propylenowych ma wierzchołek, który przechodzi przez maksimum w zakresie temperatury -7 do $+11^{\circ}\text{C}$, korzystnie -3 do $+8^{\circ}\text{C}$, a zwłaszcza 0 do $+6^{\circ}\text{C}$, oraz jeden lub więcej środków zwiększających kleistość, posiadające wystarczającą kleistość aby z powodzeniem stosować je do wytwarzania różnych artykułów, zwłaszcza do wytwarzania pasów napędowych, taśm przenośnikowych i opon samochodowych. Mieszanki według wynalazku sporządza się w prosty i tani sposób i w nieznacznym stopniu wypacają one zawarty w mieszanke środek podwyższający kleistość.

Okazało się, że jeśli do takiego nowego kopolimeru, o podanej poprzednio charakterystyce, wprowadzić środek zwiększający kleistość, to otrzymuje się mieszanki o nieoczekiwanie wysokiej kleistości w porównaniu z mieszankami wytworzonymi ze znanych kopolimerów etylenu, natomiast gdy nie dodaje się do niego środków zwiększających kleistość, nowy kopolimer stosowany w mieszankach według wynalazku wykazuje niską kleistość rzędu 300 kg/cm^2 , różniąc się tylko nieznacznie od znanych kopolimerów etylenu.

Mieszanki o wysokiej kleistości według wynalazku oparte na nowym kauczuku będącym kopolimerem etylenu, co najmniej jednego α -alkenu i ewentualnie jednego lub kilku polienów i na środkach zwiększających kleistość charakteryzują się tym, że jako kauczuk etylenowy zawierają opisane poprzednio nowe kopolimery etylenu. Mieszanki te odznaczają się nieoczekiwanie wysoką kleistością w porównaniu do znanych mieszanek ze znanych kopolimerów etylenowych i środków zwiększających kleistość.

Korzystnie kopolimery stosowane w mieszankach według wynalazku charakteryzują się termogramem posiadającym maksimum wierzchołka w zakresie temperatury -3 do $+8^{\circ}\text{C}$, zwłaszcza 0 do 6°C . Według innej korzystnej postaci wynalazku, korzystny kopolimer stosowany w mieszankach według wynalazku daje termogram, na którym co najmniej połowa, a korzystnie $2/3$ powierzchni pod wierzchołkiem znajduje się w zakresie temperatury -7 do $+11^{\circ}\text{C}$.

Nowy kauczuk, będący kopolimerem etylenu, co najmniej jednego α -alkenu i ewentualnie jednego lub kilku polienów określa się dalej dla ułatwienia jako „kopolimer etylenu”. Określenie to oznacza omówiony poprzednio kopolimer, który badany metodą różnicowej analizy kalorymetrycznej przy szybkości chłodzenia $8^{\circ}\text{C}/\text{minutę}$ daje termogram, na którym krzywa zależności ciepła krystalizacji od temperatury przechodzi przez maksimum w zakresie temperatury -7 do $+11^{\circ}\text{C}$.

Występowanie wierzchołka na termogramie nowego kopolimeru stosowanego w mieszankach według wynalazku, otrzymywanym podczas różnicowej analizy kalorymetrycznej (krzywa d.s.c.) powodowanego przez efekt cieplny w danej temperaturze wskazuje, że w tej temperaturze w badanym materiale ma miejsce przemiana fazowa. Jeśli sporządzić wykres krzywych d.s.c. dla ogrzanych próbek kauczuku będącego kopolimerem etylenu, które poddaje się chłodzeniu, to wierzchołki na termogramie wskazują przejście tego kopolimeru z fazy stopionej do fazy krystalicznej i tym samym na występowanie w badanych kopolimerach etylenu krystalitów.

Badane przez zgłaszającego widma ugięcia promieni rentgena przez próbkę nowego kauczuku będącego

kopolimerem etylenu ujawniło, że w kopolimerach etylenowo-propylenowych krystalizy utworzone są przez łańcuchy etylenu. Nie obserwowano ugięcia powodowanego przez propylen. Temperatura, w której dla danego polimeru na krzywej d.s.c. pojawia się wierzchołek krystalizacji, zależy od długości łańcuchów etylenowych i od rozkładu długości tych łańcuchów. Ponieważ wysoka kleistość mieszanek według wynalazku opartych na kopolimerach etylenu i środkach zwiększających kleistość daje się osiągnąć tylko dla tych kopolimerów etylenu, których krzywe d.s.c. zarejestrowane podczas chłodzenia z szybkością $8^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ wykazują wierzchołek z maksimum w zakresie temperatury -7 do $+11^{\circ}\text{C}$, a zwłaszcza 0 do $+6^{\circ}\text{C}$, można sądzić, że występowanie kleistości jest ściśle związane z obecnością w kopolimerze łańcuchów etylenu o krytycznej długości.

Kopolimery etylenu zawierają w szkieletcie wystarczającą ilość łańcuchów etylenowych zawierających 7–9 atomów węgla aby dawały krzywe d.s.c. o maksimum wierzchołka leżącym w zakresie temperatury -7 do $+11^{\circ}\text{C}$.

Długość łańcuchów etylenowych występujących w kopolimerach etylenu zależy między innymi od stężenia komonomeru związanego o kopolimerze etylenowym i od sposobu, w jaki te komonomery są wbudowane w kopolimer.

Rozkład komonomerów w kopolimerze etylenowym różni się w zależności od rodzaju układu katalitycznego stosowanego do otrzymywania kopolimeru.

Na przykład zmiana w układzie katalitycznym przy stałym stężeniu procentowym wbudowanego komonomeru może powodować znaczną zmianę temperatury topnienia występujących w kopolimerze krystalitów. Również warunki polimeryzacji, takie jak ciśnienie, temperatura, czas polimeryzacji rodzaj rozpuszczalnika i intensywność mieszania wywierają wpływ na długość łańcuchów etylenowych i ich rozkładu w kopolimerze. Tak więc, aby otrzymać nowe kopolimery etylenu, które można stosować w mieszkankach według wynalazku, zapewniające wyższą kleistość od dotychczas wytwarzanych polimerów kauczukowych, należy dla każdego określonego układu katalitycznego stosować odpowiedni dobór warunków polimeryzacji i ilości przyłączanego komonomeru.

Z dalszego opisu wynika, że wytwarzanie nowych kopolimerów etylenu nie zależy tylko od ilości przyłączanego komonomeru i rodzaju stosowanego układu katalitycznego, lecz że należy również brać także pod uwagę warunki polimeryzacji, które określają długość łańcuchów etylenowych, jakie mogą tworzyć się w powstałym kopolimerze etylenu. Nigdy nie można było w ten czy inny sposób odnosić różnych ważnych parametrów polimeryzacji do umiejscowienia wierzchołka krystalizacji na krzywej d.s.c. i tym samym długości łańcuchów etylenowych. Poniżej opisano ogólną metodę umożliwiającą znawcy wytwarzanie nowych kopolimerów etylenu.

Dla dowolnej kombinacji układu katalitycznego i warunków polimeryzacji w niżej podany sposób daje się określić, jak można wytwarzać nowe kopolimery etylenu stosowane w mieszkankach według wynalazku. Prowadzi się serię doświadczeń z określonym układem katalitycznym i w wybranych warunkach polimeryzacji, w których zmienia się tylko stężenie komonomerów w mieszaninie monomerów poddawanej polimeryzacji, np. stężenie α -alkenu. Sporządza się wykresy krzywych d.s.c. otrzymanych kopolimerów etylenu. Zmiana stężenia jednego tylko komonomeru powoduje zmianę długości łańcuchów etylenowych i tym samym temperatury, w której wierzchołek krystalizacji na krzywej osiąga maksimum. Następnie określa się zawartość komonomerów wbudowanych w taki kopolimer etylenowy i sporządza się wykres zależności temperatury, w której na krzywej d.s.c. wierzchołek krystalizacji przechodzi przez maksimum od zawartości komonomeru wbudowanego w kopolimer etylenu. Postępowanie to daje zależność pomiędzy temperaturą, w której ma miejsce tworzenie się w kopolimerze etylenu krystalitów a zawartością wbudowanego w ten kopolimer komonomeru. Tak otrzymana funkcja jest funkcją ciągłą; zakres badany przez zgłaszającego można dla celów praktycznych uznać za liniowy.

Z powyższej zależności można stwierdzić, przy jakim stężeniu komonomeru wbudowanego w warunkach reakcji i przy zastosowaniu wybranego układu katalitycznego otrzymuje się kauczukopodobne kopolimery etylenu, które wykazują na krzywej d.s.c. wierzchołek krystalizacji w pożądanym zakresie temperatury.

Tak więc biorąc pod uwagę podane poprzednio informacje, fachowiec z dziedziny polimerów może wytwarzać kopolimery spełniające wymagania stawiane nowym kauczukom stosowanym w mieszkankach według wynalazku i o odpowiedniej zawartości komonomerów. Podany sposób daje się zastosować dla dowolnego układu katalitycznego i dowolnej kombinacji warunków polimeryzacji. Kopolimery etylenu stosowane w mieszkankach według wynalazku wytwarza się zazwyczaj przez kopolimeryzację mieszaniny etylenu, co najmniej jednego innego α -alkenu i ewentualnie jednego lub kilku polienów, prowadzoną w roztworze rozpuszczalnika zawierającego lub niezawierającego atom chlorowca lub w zawiesinie, przy pomocy katalizatora koordynacyjnego. Taki katalizator koordynacyjny może być utworzony przez połączenie związku metalu należącego do 4, 5, 6 lub 8 podgrupy układu okresowego pierwiastków, takiego jak tor, uran stanowiącego tak zwany składnik z metalu ciężkiego z metalem, stopem, wodorkiem metalu lub związkiem metalu pierwiastków należących do 1,

2, 3 lub 4 głównej grupy układu okresowego pierwiastków, stanowiących tak zwany składnik glinowy, w miarę potrzeby w obecności innych substancji, takich jak na przykład związki z wolnymi parami elektronów takie jak woda, alkohole, tlen lub zasady Lewisa.

Korzystny układ katalityczny tworzy się przez połączenie związków wanadu i/lub tytanu rozpuszczalnych w użytym nośniku, takich jak trójtlenek wanadu i/lub czterotlenek wanadu, z jednym lub kilkoma, korzystnie organicznymi, związkami glinu, np. trójtlenkiem glinu, chlorowcodwualkiloglinem i/lub dwuchlorowcoalkiloglinem, dwualkilowodoroglinem i/lub alkilodwuchlorowcoglinem lub dwualkilowodoroglinem. Korzystnie stosuje się związki alkiloglinowe, w których rodniki alkilowe zawierają 2–8 atomów węgla, a zwłaszcza 2–5 atomów węgla. Szczególnie dobre wyniki uzyskuje się z kombinacją trójtlenku wanadylu i dwuchloroetyloglinu lub z mieszaniną dwuchloroetyloglinu i chlorodwuetyloglinu.

Stosunek składnika glinowego do składnika z ciężkiego metalu stosowanych w układzie katalitycznym do otrzymywania nowych kopolimerów etylenu wchodzących w skład mieszanki według wynalazku może wahać się w szerokich granicach, np. 2 : 1 do 500 : 1, korzystnie 3 : 1 do 25 : 1. W ciągłym procesie wytwarzania kopolimerów etylenu składniki katalizatora można wyprowadzać bezpośrednio do strefy polimeryzacji jako roztwór w nośniku.

Nowe kopolimery etylenu, stosowane w mieszankach według wynalazku, są pochodnymi etylenu, co najmniej jednego innego α -alkenu i ewentualnie jednego lub kilku polienów.

Odpowiednimi „innymi alkenami” są korzystnie α -alkeny zawierające 3–18, a zwłaszcza 3 lub 4 atomy węgla w cząsteczce. Przykładami takich α -alkenów są między innymi propylen, butylen, pentylen, 4-metylo-pentylen, heksylen i heptylen. Można też stosować mieszaniny odpowiednich α -alkenów, takie jak mieszaniny propylenu i butylenu.

Stosowane nowe kopolimery etylenu mogą zawierać jeden lub więcej polienów, nie są one jednak niezbędne do uzyskania wysokiej kleistości w mieszankach tych kopolimerów ze środkami zwiększającymi kleistość. Przykładami odpowiednich polienów są liniowe dieny zawierające korzystnie 4–24 atomów węgla w cząsteczce, a zwłaszcza 4–12 atomów węgla, takie jak butadien-1,3; heksadien-1,4; heksadien-1,5; oktadien-1,4; oktadien-1,5; cykliczne polieny zawierające 6–24, a korzystnie 6–12 atomów węgla w cząsteczce, takie jak na przykład cyklooktadien-1,4; cyklooktadien-1,5; 5-metylo- i 6-metylo-4,7,8,9-czterowodoroinden, cykliczne dieny z mostkiem węglowym, zawierające korzystnie 7–24, a zwłaszcza 3–18 atomów węgla w cząsteczce, takie jak 5-metylonorbornen-2, 5-etylidenonorbornen-2, 5-winylnorbornen-2, dwucyklopentadien, 5-izobutylidenonorbornen-2, i 5-(2-metylo-2-butyleno)norbornen-2. Spośród tych związków najkorzystniejszymi są dwucyklopentadien, 5-etylidenonorbornen-2, butadien-1,3 i heksadien-1,4.

Ilość polienów, o ile znajduje się on w kopolimerze wynosi zazwyczaj 0,1–10% wagowych.

Reakcję kopolimeryzacji, mającą na celu wytworzenie nowych kopolimerów etylenu stosowanych w mieszankach według wynalazku prowadzi się zwykle w temperaturze -40 do 120°C , korzystnie -20 do 80°C . Ciśnienie wynosi zazwyczaj 1–50 atmosfer, stosuje się jednak ciśnienie wyższe lub niższe. Proces prowadzi się zwykle w sposób ciągły. Jako nośnik stosuje się dowolną ciecz obojętną wobec stosowanego katalizatora i korzystnie zawierającą 4–18 atomów węgla w cząsteczce. Przykładami odpowiednich węglowodorów są między innymi nasycone węglowodory alifatyczne takie jak butan, pentan, heksan, heptan lub węglowodory z aromatycznych frakcji ropy naftowej, takie jak toluen, benzen, chlorowcowane węglowodory, takie jak np. czterochloroetylen.

Temperaturę i ciśnienie procesu kopolimeryzacji korzystnie dobiera się w taki sposób, aby jeden lub kilka spośród stosowanych monomerów, zwłaszcza α -alken taki jak propylen, występował w fazie ciekłej i w tak dużej ilości, aby działał jak nośnik. Nie potrzeba wówczas stosować innego nośnika.

Na ogół można wpływać na ciężar cząsteczkowy otrzymywanych kopolimerów przez zastosowanie regulatorów wzrostu łańcucha, takich jak np. acetylen, wodór, butadien-1,2, alkilowe związki cynku i związki chlorowcoalkilowe. Korzystnie jako regulator wzrostu łańcucha stosuje się wodór.

Oprócz nowych kopolimerów, o podanej poprzednio charakterystyce, mieszanki według wynalazku, powinny zawierać także jeden lub więcej znanych środków zwiększających kleistość. Jako środki zwiększające kleistość stosuje się znane związki, które po dodaniu do kopolimerów etylenu zwiększają ich kleistość. Przykładami odpowiednich środków zwiększających kleistość są między innymi produkty kondensacji fenoli i aldehydów, produkty kondensacji fenoli i acetyleny oraz alkilowane żywice fenolowe. Dobre wyniki osiąga się z alkilowaną żywicą fenolową o nazwie handlowej Amberol St 140 X.

Ilość środka zwiększającego kleistość, stosowanego w mieszankach według wynalazku wynosi korzystnie 0,1–25% a zwłaszcza 1–10% wagowych w odniesieniu do ilości kopolimeru.

Mieszanki według wynalazku mogą ponadto zawierać jeden lub kilka środków wulkanizujących. Jeśli stosowany w mieszance kopolimer etylenu zawiera jeden lub więcej polienów, korzystnie stosuje się siarkę lub

mieszanke siarki i nadtlenu. Gdy stosowany w mieszanke kopolimer nie zawiera polienow, korzystnie jest jako srodek wulkanizujacy stosowac nadtlenek. Ilosc srodka wulkanizujacego w mieszanekach wedlug wynalazku moze sie wahac w szerokich granicach. Zazwyczaj stosuje sie 0,5–5% wagowych w stosunku do ilosci kopolimeru etylenu w mieszanke, korzystna ilosc wynosi jednak 0,5–2% wagowych. Oprócz srodkow wulkanizujacych mieszanek wedlug wynalazku moga rowniez zawierac jeden lub wiecej przyspieszaczy wulkanizacji, np. dwuetylokarbaminian cynku, dwusiarczek czterometylotriuramu, 2-merkaptobenzotiazol oraz aktywatory, np. glikol dwuetylenowy.

Mieszanek wedlug wynalazku moga rowniez zawierac znane napelniacze i pigmenty, takie jak np: sadza, subtelnie rozdrobniona krzemionka, kreda stracana, stracany krzemian glinu, krzemian magnezu, dwutlenek tytanu i kaolin. Związki te stosuje sie w ilosci 10–500% wagowych a zwlaszcza 25–250% wagowych w przeliczeniu na kopolimer.

Mieszanek wedlug wynalazku moga rowniez zawierac oleje, np. oleje naftenowe, oleje parafinowe i oleje aromatyczne, poniewaz przy ich zastosowaniu osiaga sie najwyzsza kleistość. Ilosc oleju, stosowanego w mieszanke wedlug wynalazku wynosi korzystnie 10–200% wagowych w przeliczeniu na kopolimer.

Podane dalej wartosci kleistości mierzono przy pomocy urzadzenia do pomiaru kleistości opracowanego przez DSM i opisanego w publikacji SGF nr 35: „News on EPDM and general information of rubber technology”. Metoda pomiaru jest nastepujaca. Przy uzyciu malej wytłaczarki tłokowej, wyposażonej w cylinder ogrzewany elektrycznie do temperatury 100°C wytłacza sie paski mieszanek o określonym kształcie. Paski przechowuje sie w ciagu 24 godzin w temperaturze pokojowej w warunkach bezpyłowych. Po tym okresie czasu jeden pasek owija sie na watku, na który nałożony jest kawałek taśmy klejacej, skierowany powierzchnią klejaca w kierunku przeciwnym do powierzchni watka. Nastepnie naklada sie drugi pasek i dociska mocno do pierwszego paska. Watek z nałożonymi paskami obraca sie ze statą prędkością obwodową wynoszącą 170 mm/min. podczas jednego pełnego obrotu, podczas którego paski dociska sie do siebie statym obciążeniem 1500 g przy pomocy swobodnie obracajacego sie watka o wspomnianym cięzarze. Po docięnięciu obu paskow podczas jednego pełnego obrotu pierwszego watka usuwa sie watek dociskajacy. Wówczas drugi pasek utrzymuje sie na watku tylko na skutek kleistości. Szerokość powierzchni zetknięcia obu paskow wynosi 5 mm. Po nałożeniu i docięnięciu drugiego paska łączy sie jego koniec z urzadzeniem odcinajacym i mierzy sie siłę potrzebną do oderwania w temperaturze pokojowej drugiego paska od paska pierwszego.

Aby zapobiec rozciąganiu niezawulkanizowanego drugiego paska gumy połączzonego z urzadzeniem odcinajacym, na drugi pasek i jego zacięnięty koniec naklada sie odcinek plastikowej taśmy klejacej. Powierzchnia klejaca tego odcinka plastikowej taśmy klejacej skierowana jest ku powierzchni paska mieszanek.

Szybkość odcinania paska wynosi 1 cm/minutę. Długość paska, na którym mierzy sie kleistość wynosi 125 mm. Przy pomocy kalorymetru do analizy różnicowej firmy Perkin Elmer o nazwie handlowej Perkin Elmer DSC i B, rejestruje sie opisane poprzednio krzywe d.s.c. i odnosi sie do próbki kopolimeru etylenu o cięzarze 24 mg, którą przed badaniem ogrzewa sie do temperatury 100°C. Wykres krzywych krystalizacji d.s.c. rejestruje sie przy szybkości chłodzenia 8°C/minutę.

Do pomiarow kalibruje sie skalę kalorymetru do analizy różnicowej przy pomocy nastepujacych srodkow kalibrujacych: n-oktanu, norbornadienu, n-pentadekanu, p-ksylenu, n-heksadekanu, n-eskozanu, n-tetrakozanu, czterosterynianu pentaerytrytu, n-oktapentakozitanu i indu. Wierzchołek wykresu temperatury topnienia otrzymany przy chłodzeniu tych substancji z szybkością 8°C/minutę przyjęto za równowazny temperaturze topnienia.

Przykł. d. Sporządza sie szereg mieszanek, zawierajacych kauczukowe kopolimery etylenu, propylenu i polieny, których krzywe d.s.c. różnią sie temperaturą występowania maksimum wierzchołka. Sporządzono mieszanek o nastepujacej recepturze:

kopolimer	100 części wagowych
tlenek cynku	5 części wagowych
kw. stearynowy	1 część wagowa
sadza FEF	50 części wagowych
olej aromatyczny	40 części wagowych
butylodwutiokarbaminian cynku	2 części wagowe
2-merkaptobenzotiazol	0,5 części wagowych
dwusiarczek czterometylotriuramu	0,5 części wagowych
siarka	1,5 części wagowych
srodek zwiększajacy kleistość	5 części wagowych

* Olej aromatyczny firmy Sun Oil Company o nazwie handlowej Sundex - 790. Olej ten ma gęstość 0,970, punkt anilinowy 47,2°C i zawartość związkow aromatycznych 68,4% wagowych.

** Srodek zwiększajacy kleistość o nazwie handlowej Amberol ST 140 X.

Mieszanki sporządza się dodając najpierw do kopolimeru w zamkniętym mieszalniku przy wzrastającej temperaturze tlenek cynku, kwas stearynowy, sadzę i olej, a następnie wprowadza się na zimnej walcarki środki wulkanizujące i środek zwiększający kleistość i przyspieszacze wulkanizacji. W opisany poprzednio sposób z mieszanki tej przygotowuje się paski i po przechowywaniu w ciągu 24 godzin w temperaturze 20°C w miejscu pozbawionym pyłów oznacza się ich kleistość. W tablicy I zestawiono wyniki pomiarów przeprowadzonych jak opisano poprzednio na próbkach testowych.

Tablica I

Mieszanka	Maksimum wierzchołka na krzywej d.s.c. °C	Kleistość w temperaturze 20°C 9/5 mm
1**	-34	880
2**	-31	960
3**	-29	940
4**	-25	1010
5**	-20	920
6**	-14	1080
7	0	2160
8	0	2650
9	0,5	4800
10	0,5	5440
11	+2	>5800*
12	+3,5	>7000*
13	+4	>7000*
14	+4	>7000*
15**	+14	670
16**	+17	490
17**	+19	520
18**	+22	480

* Nie daje się zmierzyć dokładnej wartości, gdyż badany pasek mieszanki gumowej podczas pomiaru odrywa się od taśmy.

** Nie są to mieszanki według wynalazku.

Powyższe wyniki wskazują, że w porównaniu z mieszankami nie będącymi przedmiotem wynalazku mieszanki według wynalazku posiadają wysoką i bardzo wysoką kleistość. Próba porównawcza. Według receptury podanej w przykładzie sporządzono szereg mieszanek, stosując dostępne w handlu kauczuki będące kopolimerami etylenu, propylenu i jednego lub więcej polienów. Otrzymane wyniki podano w tablicy II.

Tablica II

Nazwa handlowa użytego kopolimeru	Maksimum wierzchołka na krzywej d.s.c. °C	Kleistość w temperaturze 20°C g/5 mm
Dutral TER 045 E	-43	140
Vistalon 4608	-25	280
Vistalon 3708	+33	80
Epsyn 40 A	-50	100
Epsyn 5508	+26	40
Nordel 1145	-21	120
Nordel 1440	-25	160
Nordel 1635	-16	60
Nordel 1070	-25	100
Keltan 778	+14	120
Keltan 312	-24	460
Keltan 712	-34	880

Wyniki te wskazują, że stosując dostępne w handlu kopolimery etylenu, których maksimum wierzchołka na krzywej d.s.c. znajduje się w temperaturze wyższej niż $+11^{\circ}\text{C}$ lub niższej niż -7°C otrzymuje się mieszanek o stosunkowo niskiej kleistości.

Zastrzeżenia patentowe

1. Mieszanka gumowa o zwiększonej kleistości składająca się z kauczuku stanowiącego kopolimer etylenu, co najmniej jednego α -alkenu i ewentualnie jednego lub kilku polienów, jednego lub kilku środków zwiększających kleistość oraz ewentualnie jednego lub kilku olejów, wypełniaczy i/lub pigmentów i/lub środków wulkanizujących i/lub przyspieszaczy wulkanizacji, z n a m i e n n a t y m, że jako kauczuk zawiera nowy kopolimer etylenu, co najmniej jednego innego α -alkenu i ewentualnie jednego lub kilku polienów, którego termogram, zarejestrowany przy pomocy kalorymetrycznej analizy różnicowej przy szybkości chłodzenia $8^{\circ}\text{C}/\text{minutę}$ i pokazujący ciepło krystalizacji jako funkcję temperatury w odróżnieniu od znanych kopolimerów ma wierzchołek przechodzący przez maksimum w temperaturze -7 do $+11^{\circ}\text{C}$, oraz jeden lub kilka środków zwiększających kleistość w ilości 0,1–25% wagowych w przeliczeniu na polimer.

2. Mieszanka według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że zawiera nowy kauczuk będący kopolimerem etylenu oraz co najmniej jednego innego α -alkenu i ewentualnie jednego lub więcej polienów, którego termogram zarejestrowany przy pomocy kalorymetrycznej analizy różnicowej przy szybkości chłodzenia $8^{\circ}\text{C}/\text{minutę}$ i pokazujący ciepło krystalizacji jako funkcję temperatury ma wierzchołek przechodzący przez maksimum w temperaturze -3 do $+8^{\circ}\text{C}$, korzystnie 0 – 6°C .

3. Mieszanka według zastrz. 2, z n a m i e n n a t y m, że zawiera kopolimer złożony z etylenu oraz jako innego α -alkenu – propylenu i/lub butylenu-1.

4. Mieszanka według zastrz. 2, z n a m i e n n a t y m, że zawiera kopolimer złożony z etylenu oraz jako polienu dwucyklopentadienu i/lub 5-etylidenonorborenu-2.

5. Mieszanka według zastrz. 2, z n a m i e n n a t y m, że zawiera kopolimer etylenu, zbudowany w 20–75% wagowych z etylenu, 24–79% wagowych z propylenu i/lub butylenu-1 i w 1–10% wagowych z jednego lub więcej polienów.

6. Mieszanka według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że zawiera kopolimer o takim termogramie, że co najmniej połowa powierzchni pod wierzchołkiem zawarta jest w granicach temperatury -7 do $+11^{\circ}\text{C}$.

7. Mieszanka według zastrz. 6, z n a m i e n n a t y m, że zawiera kopolimer, na którego termogramie co najmniej $2/3$ powierzchni pod wierzchołkiem zawarte jest w granicach -7 do $+11^{\circ}\text{C}$.

8. Mieszanka według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że zawiera jeden lub więcej środków zwiększających kleistość w ilości 1–10% wagowych w przeliczeniu na kopolimer.

9. Mieszanka według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że zawiera olej w ilości 10–300% wagowych w przeliczeniu na kopolimer.

10. Mieszanka według zastrz. 9, z n a m i e n n a t y m, że zawiera olej w ilości 40–100% wagowych w przeliczeniu na kopolimer.

11. Mieszanka według zastrz. 9, z n a m i e n n a t y m, że zawarty w niej olej stanowi olej aromatyczny.

12. Mieszanka według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że zawiera jeden lub więcej napełniaczy i/lub pigmentów w ilości 10–300% w przeliczeniu na kopolimer.