



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

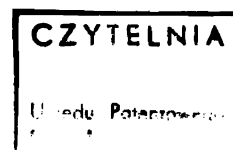
Int. Cl.³ C08L 27/06

Zgłoszono: 82 09 17 (P. 238286)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 83 07 18

Opis patentowy opublikowano: 1986 05 30



Twórcy wynalazku: Alfons Borchardt, Marian Kartawik, Zdzisław Kornacki,
Kazimierz Seyda, Andrzej Głowacki

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Techniczno-Rolnicza.
im. J. J. Śniadeckich,
Bydgoszcz (Polska)

**Plastyfikat poli-/chlorku winylu/
zwłaszcza do elektroizolacyjnych mas kablowych**

Przedmiotem wynalazku jest plastyfikat poli-/chlorku winylu/ zwłaszcza do elektroizolacyjnych mas kablowych.

Znane jest stosowanie oligomeru chlorku allilu jako plastyfikatora do plastyfikacji PCW. Składy mieszanin zawierających oligomer chlorku allilu podane między innymi w japońskim opisie patentowym nr 7 114 743, japońskim opisie patentowym nr 7 137 672, belgijskim opisie patentowym nr 790 350 i opisie patentowym RFN nr 2 137 373.

W powyższych opisach patentowych używano oligomeru chlorku allilu jako jedynego plastyfikatora. Stosowanie oligomeru chlorku allilu jako plastyfikatora według powyższych rozwiązań pozwala na uzyskanie plastyfikatorów o dobrych parametrach wytrzymałościowych, jednakże o stosunkowo małej elastyczności. Powyższą zależność przypisuje się względnie małej aktywności plastyfikującej oligomeru chlorku allilu. Jednak istotniejszą niedogodnością powodującą jego niestosowanie lub stosowanie ograniczone jako plastyfikatora poli-/chlorku winylu/ jest niska stabilność termiczna uzyskiwanych plastyfikatorów. Stosowanie ftalanu bis-/2-etyloheksylowego/ jest powszechnie znane. Należy on do najpopularniejszych zmiękczaczy. Natomiast nie stosowano dotychczas mieszanych układów dwu powyższych plastyfikatorów tj. oligomeru chlorku allilu i ftalanu bis-/2-etyloheksylowego/.

Celem wynalazku jest otrzymanie plastyfikatorów PCW o znacznie lepszej odporności termicznej i korzystniejszych parametrach elastyczności.

Plastyfikat według wynalazku na 100 cz. wag. PCW zawiera 20 do 65 cz. wag. plastyfikatorów o składzie 10 do 70% oligomeru chlorku allilu i 30 do 90% ftalanu bis-/2-etyloheksylowego/. Zaletą techniczną wynalazku jest to, że pozwala na otrzymanie plastyfikatorów o znacznie podwyższonej odporności termicznej w stosunku do plastyfikatorów zmięczonych oligomerem chlorku allilu i o bardziej korzystnych parametrach fizyko-mechanicznych w stosunku do plastyfikatorów zmięczonych samym oligomerem jak i samym ftalanem bis-/2-etyloheksylowym/. Stwierdzono, że stosowanie mieszanego układu plastyfikującego powoduje występowanie pewnego synergizują-

cego działania, które odzwierciedla się polepszeniem parametrów elastyczności plastyfikatów tj.: wydłużenia przy zerwaniu, twardości plastyfikatu i modułu przy 100% wydłużeniu.

Oprócz zauważonego działania sygnalizującego uwidacznia się również zmiana właściwości będąca skutkiem addytywnego udziału wniesionego przez oba plastyfikaty, powodując otrzymanie plastyfikatów o znacznie korzystniejszych parametrach użytkowych.

W porównaniu z zastosowaniem samego ftalanu, stosowanie układu mieszanego w wyżej podanych proporcjach powoduje: podwyższenie właściwości elektroizolacyjnych plastyfikatu (w przybliżeniu o 1 rząd wielkości), zwiększenie odporności na działanie benzyny i olejów oraz powoduje spodziewany efekt samogaśnięcia plastyfikatu. Ponadto zwiększa wytrzymałość na rozciąganie przy zaznaczonym wcześniej wzroście parametrów elastyczności. Wartość parametrów dla folii PCW zmiękczonej oligomerem chlorku allilu, ftalanem bis-/2-etyloheksylovym/ oraz mieszaniną tych dwóch plastyfikatorów przedstawiono na przykładach.

Stosowany do badań oligomer chlorku allilu otrzymano metodą wolnorodnikowej polimeryzacji w benzenie wobec nadttlenku benzoulu w temperaturze 333–343 K. Oligomer ten o stopniu polimeryzacji 5–7 był oleistą, klarowną cieczą o lekko brunatnym zabarwieniu i następujących parametrach fizyko-chemicznych: gęstość $d^{20}_4 = 1,2219$, współczynnik załamania światła $n^{20}_D = 1,5203$, lepkość dynamiczna $\eta_{20} = 0,9 \text{ Pa} \times \text{s}$.

Przykład I. W mieszalniku wolnoobrotowym umieszczono 100 cz. wag. PCW i 5,44 cz. wag. stabilizatorów o składzie: 4,35 cz. wag. siarczanu ołowiu (BS-53), 1,09 cz. wag. dwuzasadowego stearynianu ołowiu (Ergoterm), 1,0 cz. wag. Topanolu CA. Następnie mieszając powyższe sypkie substancje dodaje się 60 cz. wag. uprzednio zmieszanego plastyfikatora o składzie: 24 cz. wag. oligomeru chlorku allilu i 36 cz. wag. ftalanu bis-/2-etyloheksylovowego/. Mieszanie kontnuuje się 1800 s w temperaturze 438–443 K a następnie prasuje się na prasie hydraulicznej w temperaturze $443 \pm 1 \text{ K}$ pod ciśnieniem 30 MPa.

Właściwości otrzymanych folii są następujące:

- wytrzymałość na rozciąganie wg PN-71/C-04205 — 21,0 MPa
- wydłużenie przy zerwaniu wg PN-71/C-04205 — 331%
- moduł przy 100% wydłużeniu wg PN-71/C-04205 — 9,0 MPa
- twardość wg PN-71/C-04238 — 78° Sh
- odporność na działanie etyliny (293 K, 24 h ekstrakcji) wg PN-73/E-29200:
- zmiana wytrzymałości na rozciąganie — 10%
- zmiana wydłużenia przy zerwaniu — 12%
- odporność na działanie oleju (Lux 10, 293 K, 24 h ekstrakcji) wg PN-73/E-29200:
- zmiana wytrzymałości na rozciąganie — 7,7%
- zmiana wydłużenia przy zerwaniu — 6,4%
- odporność termiczna:
- wg PN-73/C-89291 w 453 K — $1,6 \times 10^4 \text{ s}$
- wg VDE/0472/971 w 473 K — $5,2 \times 10^3 \text{ s}$
- odporność skrośna wg PN-71/E-0405 — $8,9 \times 10^{11} \Omega \times \text{m}$
- przenikalność dielektryczna wg PN-69/E-04403 — 3,9

Przykład II. Przygotowanie mieszanki i folii do badań przeprowadzono identycznie jak w przykładzie I.

Skład mieszanki: 100 cz. wag. PCW, 60 cz. wag. plastyfikatora o składzie: 36 cz. wag. oligomeru chlorku allilu i 24 cz. wag. ftalanu bis-/2-etyloheksylovowego/, 5,44 cz. wag. stabilizatorów o składzie: 4,35 cz. wag. siarczanu ołowiu (BS-53), 1,09 cz. wag. dwuzasadowego stearynianu ołowiu (Ergoterm), 1,0 cz. wag. Topanolu CA.

Właściwości plastyfikatu:

- wytrzymałość na rozciąganie wg PN-71/C-04205 — 22,06 MPa
- wydłużenie przy zerwaniu wg PN-71/C-04205 — 327,0%
- moduł przy 100% wydłużeniu wg PN-71/C-04205 — 9,26 MPa
- twardość wg PN-71/C-04238 — 80° Sh
- odporność na działanie etyliny (293 K, 24 h ekstrakcji) wg PN-73/E-29200:

- zmiana wytrzymałości na rozciąganie — 9%
- zmiana wydłużenia przy zerwaniu — 12%
- odporność na działanie oleju (Lux 10, 24 h ekstrakcji) wg PN-73/E-29200:
- zmiana wytrzymałości na rozciąganie — 7,5%
- zmiana wydłużenia przy zerwaniu — 4,8%
- odporność termiczna:
- wg PN-73/C-89291 w 453 K — $1,05 \times 10^4$ s
- wg VDE/0472/971 w 473 K — $2,88 \times 10^3$ s
- oporność skrośna wg PN-71/E-04405 — $3,0 \times 10^{12} \Omega \times m$
- współczynnik strat dielektrycznych wg PN-69/E-04403 — 0,066
- przenikalność dielektryczna wg PN-69/E-04403 — 3,8

Przykład (porównawczy) III. Sposób sporządzania mieszanki i proces i proces przygotowania folii do badań przeprowadzono analogicznie jak w powyższych przykładach, z tym że przy przygotowaniu mieszanki dodawano tylko jeden plastifikator: oligomer chlorku allilu.

Skład mieszanki: 100 cz. wag. PCW, 60 cz. wag. plastifikatora: oligomer chlorku allilu, 5,44 cz. wag. stabilizatorów o składzie: 4,35 cz. wag. siarczanu ołowiu (BS-53), 1,09 cz. wag. dwuzasadowego stearynianu ołowiu (Ergoterm), 1,0 cz. wag. Topanolu CA.

Właściwości plastifikatu:

- wytrzymałość na rozciąganie wg PN-71/C-04205 — 25,2 MPa
- wydłużenie przy zerwaniu wg PN-71/C-04205 — 296%
- moduł przy 100% wydłużeniu wg PN-71/C-04205 — 11,2 MPa
- twardość wg PN-71/C-04238 — 85° Sh
- odporność na działanie etyliny (293 K, 24H ekstrakcji) PN-73/E-29200:
- zmiana wytrzymałości na rozciąganie — 5,1%
- zmiana wydłużenia przy zerwaniu — 10%
- odporność na działanie oleju (Lux 10, 293 K, 24 h ekstrakcji) wg PN-73/E-29200:
- zmiana wytrzymałości na rozciąganie — 5,3%
- zmiana wydłużenia przy zerwaniu — 2,3%
- odporność termiczna:
- wg PN-73/C-89291 w 453 K — $0,56 \times 10^4$ s
- wg VDE/0472/971 w 473 K — $2,3 \times 10^3$ s
- oporność skrośna wg PN-71/E-04005 — $6,4 \times 10^{12} \Omega \times m$
- współczynnik strat dielektrycznych wg PN-69/E-04003 — 0,065
- przenikalność dielektryczna wg PN-69/E-04403 — 3,6

Przykład (porównawczy) IV. Sposób przyrządzania mieszanki i proces przygotowania folii do badań przeprowadzono analogicznie jak w powyższych przykładach, z tym, że przy przygotowaniu mieszanki dodawano tylko jeden plastifikator: ftalan bis-/2-etyloheksylowy/.

Skład mieszanki: 100 cz. wag. PCW, 60 cz. wag. plastifikatora: ftalan bis-/2-etyloheksylowy/, 5,44 cz. wag. stabilizatorów o składzie: 4,35 cz. wag. siarczanu ołowiu (BS-53), 1,09 cz. wag. dwuzasadowego stearynianu ołowiu (Ergoterm), 1,0 cz. wag. Topanolu CA.

Właściwości plastifikatu:

- wytrzymałość na rozciąganie wg PN-71/C-04205 — 20,8 MPa
- wydłużenie przy zerwaniu wg PN-71/C-04205 — 304%
- moduł przy 100% wydłużeniu wg PN-71/C-04205 — 8,9 MPa
- twardość wg PN-71/C-04238 — 80° Sh
- odporność na działanie etyliny (293 K, 24 h ekstrakcji) wg PN-73/E-29200:
- zmiana wytrzymałości na rozciąganie — 14,3%
- zmiana wydłużenia przy zerwaniu — 10,1%
- odporność na działanie oleju (Lux 10, 24 h ekstrakcji) wg PN-73/E-29200:
- zmiana wytrzymałości na rozciąganie — 12,1%
- zmiana wydłużenia przy zerwaniu — 5,8%
- odporność termiczna:
- wg PN-71/C-89291 w 453 K — $1,58 \times 10^4$ s
- wg VDE/0472/971 w 473 K — $6,7 \times 10^3$ s

- oporność skrośna wg PN-71/E-04405 — $2 \times 10^{11} \Omega \times m$
- współczynnik strat dielektrycznych wg PN-69/E-04403 — 0,071
- przenikalność dielektryczna wg PN-69/E-04403 — 4,2.

Zastrzeżenia patentowe

Plastyfikat poli-/chlorku winylu/ zwłaszcza do elektroizolacyjnych mas kablowych składający się z poli-/chlorku winylu/, plastyfikatora i stabilizatorów, **znamienny tym**, że na 100 cz. wag. PCW zawiera 20 do 65 cz. wag. plastyfikatorów o składzie 10 do 70% oligomeru chlorku allilu i 30 do 90% ftalanu bis-/2-etyloheksylowego/.