



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45968

Kl. 39 b, 22/06
39 b, 29/10

Pirelli Società per Azioni

Mediolan, Włochy

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania zdolnych do wulkanizacji mieszanin zawierających kopolimery etylenu z alfa-olefinami

Patent trwa od dnia 14 lipca 1960 r.

Pierwszeństwo: 30 lipca 1959 r. (Włochy)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania zdolnych do wulkanizacji mieszanin zasadniczo zawierających bezpostaciowe nasycone kopolimery etylenu z alfa-olefinami, ściślej kopolimery etylenowo-propylenowe.

Sposoby wytwarzania tych kopolimerów i ich właściwości elastyczne są znane. W opisie patentowym patentu nr 45906 opisano niektóre mieszaniny zawierające te kopolimery oraz zjawisko plastyfikowania tych kopolimerów przez niskie polimery zdolne do ko-wulkanizacji z nimi, takie jak polimery butadienowe.

W mieszaninach wulkanizacyjnych, zawierających kopolimery etylenu z alfa-olefinami, jako czynniki wulkanizujące najczęściej stosuje się nadtlutki organiczne, jeśli to jest pożądane, w obecności siarki, związków chinonowych i mineralnych i (albo) organicznych wypełniaczy.

Przez dodanie odpowiednich mineralnych i (albo) organicznych wypełniaczy i (albo) wyżej wymienionych zdolnych do ko-wulkanizacji niższych polimerów wytwarza się te mieszaniny bez szczególnych trudności, tak, że można je formować lub tłoczyć np. w postaci powłok kabli elektrycznych każdego rodzaju, zwłaszcza do użytku izolacji elektrycznej.

Jednakże w specjalnych okolicznościach, zwłaszcza jeśli kopolimery o bardzo wysokim ciężarze cząsteczkowym, np. 300,000–1.000,000 stosuje się w mieszaninach, to izolacyjne właściwości elektryczne artykułów, otrzymanych z tych mieszanin, nie odpowiadają wymaganiom w dziedzinie izolacji elektrycznej, głównie w dziedzinie kabli elektrycznych i przewodów. W zależności od przyjętego sposobu produkcji występują znaczne różnice we właściwościach izo-

lacyjnych artykułów wytworzonych z jednej i tej samej mieszaniny. Ponadto wyroby otrzymane z mieszanin zawierających kopolimery etylenowe, nawet w nieobecności wypełniaczy, są bardzo higroskopijne w otoczeniu o wysokiej stosunkowo wilgotności, która dalej ogranicza ich zastosowanie w dziedzinie izolacji elektrycznej.

Stwierdzono, że można otrzymać zdolne do wulkanizacji mieszaniny kopolimerów etylenu z alfa-olefinami, zawierające zasadniczo nadtlénki organiczne jako czynniki wulkanizujące i siarkę, które po wulkanizacji w wysokim stopniu wykazują właściwości izolacji elektrycznej o praktycznej odporności na wilgoć z otoczenia, przez zmieszanie kopolimeru z mydłem metali, którego zasada zawiera co najmniej jeden metal z grupy składającej się z cynku, ołowiu, kadmu i cyny, połączony z jednym lub kilku kwasami organicznymi w ilości na 100 części wagowych kopolimeru 1—30 części wagowych, korzystnie 5—30, części wagowych mydła metali.

Do sporządzania mydła można stosować wymienione metale w postaci tlenków lub soli zasadowych oraz nasycone kwasy alifatyczne szeregu o liczbie atomów węgla przewyższającej 5; kwasy o liczbie atomów węgla równej lub mniejszej od 5 wykazują małą aktywność lub zupełny brak aktywności i zapach ich jest tak przykry, że wyklucza ich zastosowanie do celów według wynalazku. Można również stosować nienasycone kwasy alifatyczne, o ile ich podwójne wiązania są o tak niskiej zdolności do reagowania, że nie przeszkadzają w wulkanizacji, jak np. kwasy palmitynowy, stearynowy, oleinowy, poza tym aromatyczne i cykloalifa-

tyczne kwasy monokarboksylowe oraz kwasy żywiczne, jak kwas naftenowy, benzenowy i jego homologi, kwas orto-oksybenzoesowy i beta-oksynaftoesowy wyłącznie z homologami i kalcem.

W obrębie wyżej określonych stosunków występuje polepszenie właściwości mieszanin zarówno z punktu widzenia zdolności izolacji elektrycznych jak i odporności wobec wilgotności otoczenia gdy wzrasta stosunek mydła, co jest wbrew logicznemu oczekiwaniu, ponieważ wysoka czystość stosowanego polimeru sugerowałaby dodawanie raczej małego dodatku mydła dla przeciwdziałania szkodliwemu skutkowi takich małych ilości zanieczyszczeń.

Ponadto stwierdzono, że gdy stosuje się zdolne do wulkanizacji mieszaniny zawierające chlorowcowane nadtlénki i (albo) siarkę, obecność mydła metali według wynalazku a specjalnie mydła cynkowego, zapobiega matowieniu przewodów elektrycznych, przez co można uniknąć kosztownego powlekania przewodów ochronną powłoką, jak np. platerowania cyną przewodów miedzianych, jeśli przewody izoluje się za pomocą mieszanin otrzymywanych sposobem według wynalazku.

Przykład I. Wytworzono serię z czterech mieszanin o następującej zawartości:

kopolimer etylenowo-propylenowy	80
polibutadien sodowy	20
kalcynowany kaolin	100
nadtlenek trzeciorzęd. chlorowanego butylu	4
siarka	0,45
zasadowy stearynian ołowiu	(patrz tablica poniżej)

T a b l i c a I

Zasadowy stearynian ołowiu	Absorpcja wody 7 dni w temperaturze 70° C (mg/cm ²)	Stała izolacji M Ω km		AR % (wyd użenie)	CR kg/mm ² (wytrzymałość na rozciąganie)
		dielektryk wulkanizowany w parze	dielektryk nawilżany w ciągu 48 godzin w temperaturze 60° w wodzie		
0	4,34	0,05	0,02	650	0,430
1,5	2,17	0,13	0,20	655	0,420
3	2,02	4,5	4,2	660	0,415
6	1,40	370	237	665	0,400
12	1,24	1000	1150	670	0,395

Z tablicy wyraźnie wynika wpływ dodatku mydła metalu na absorpcję wody i stałą izolacji, przy czym mechaniczne właściwości pozostają praktycznie niezmienione.

W tym przykładzie oraz we wszystkich następnych części są wagowe.

Stałą izolacji (K_i) określa następujący wzór:

$$K_i = \frac{M \Omega L}{\log_{10} \frac{D}{d} \cdot 1000}$$

$M \Omega$ = megaomy

L = długość izolowanego kabla w metrach

D = zewnętrzna średnica izolacji

d = średnica przewodu

Pod względem dwóch wartości stałej izolacji danych w przykładach tu opisanych, mianowicie wartości po wulkanizacji w parze i nawilżeniu w wodzie, wiadomo, że kable wulkanizowane w parze w wysokiej temperaturze są przesycone wilgocią bezpośrednio po wulkanizacji i pozostawione schną. Pomiary izolacji robione w tych warunkach wskutek tego dają różne wyniki w zależności od wilgoci w otoczeniu. To jest przyczyna, dla której w przykładach przeprowadzono dodatkowe nawilżanie kabla w ciągu 48 godzin w wodzie w temperaturze 60°C i pomiarów dokonywano po trzymaniu kabla w ciągu dalszej godziny w wodzie w temperaturze 15°C. Oczywiście w ten sposób utrzymuje się stałą zawartość wody w izolacji, tak że wyniki pomiarów są w pełni zgodne.

Dla wynalazku nie jest sprawą zasadniczą czy mydło metalu doda się do mieszaniny wprost jako takie czy też wytworzy się w mieszaninie przez oddzielne dodawanie zasady metalu i kwasu organicznego. Te dwa składniki reagują ze sobą *in situ*, tworząc odpowiednie mydło. Należy podkreślić, że mydła magnezowe lub wapniowe są praktycznie nieskuteczne. Najlepsze wyniki uzyskuje się z tlenkiem Pb lub Zn stosowanym w nadmiarze.

Wyjaśnia to następujący przykład.

Przykład II. W mieszaninach otrzymywanych według przykładu I zasadowy stearynian

ołowiu zastąpiono 5 częściami kwasu stearynowego i 10 częściami tlenku metalu wybranego z grupy obejmującej PbO , ZnO , MgO , $Ca(OH)_2$. Wyniki były następujące:

Tablica II

ZASADA METALU	Stała izolacji $M \Omega km$	
	dielektryk po wulkanizacji w parze	dielektryk po nawilżeniu w wodzie w temperaturze 60°C w ciągu 48 godz.
tlenek ołowiu	1800	1500
tlenek cynku	2600	1440
tlenek magnezu	0,07	mniej od 0,01
wodorotlenek wapnia	36	3

Oczywiście podczas gdy nadmiar Pb i Zn zdecydowanie polepsza wyniki w porównaniu z przykładem I, tlenki Mg i Ca są praktycznie nieskuteczne. Położenie nie zmienia się nawet, gdy zamiast oddzielnego dodawania tych ostatnich tlenków i kwasu stearynowego dodaje się wprost odpowiednie mydło, jak podaje następujący przykład.

Przykład III. W mieszaninie rozpatrywanej w przykładzie I zasadowy stearynian Pb zastąpiono 6 częściami stearynianu Mg , a w innym przypadku 6 częściami stearynianu Ca , przy czym otrzymano następujące wyniki:

Tablica III

	Stała izolacji $M \Omega km$	
	dielektryk po wulkanizacji w parze	dielektryk po nawilżeniu w wodzie w temperaturze 60°C w ciągu 48 godzin
Stearynian magnezu	1,5	0,38
Stearynian wapnia	0,64	0,20

Z danych w tablicy IV wynikają korzystne wyniki stosowania metalicznych mydeł z zasadą ołowiu lub cynku.

Tablica IV

	A	B	C	D	E
Kopolimer etylenowo-propylenowy lub etylenowo-butenowy	80	80	80	80	80
polibutadien sodowy	20	20	20	20	20
kaolin kalcyonowany	100	100	100	100	100
nadtlenek chlorowanego trzeciorzęd. butylu	4	4	4	4	4
siarka	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
kwas stearynowy	—	6	6	6	6
tlenek cynku	—	1.2	2.4	4.8	10
Stała izolacji po wulkanizacji w parze (M Ω km)	0.042	130	2700	5800	2600
Stała izolacji po nawilżaniu	0.021	76	1060	2300	1440
AR ⁰ / ₀ /Wydłużenie	650	600	700	700	500
CR kg/mm ² wytrzymałość na rozciąganie	0.430	0.480	0.440	0.440	0.415
Absorpcja wody po 7 dniach w temp. 70°C mg/cm ²	3.88	1.58	1.89	1.04	0.64

Należy dodać, że jak to potwierdzają dalsze liczne badania, w mieszaninie może być nadmiar zasady nie koniecznie identycznej z zasadą mydła. Np. mieszaninę można utworzyć wychodząc wprost z mydła ołowiowego, a nadmiar zasady może składać się np. z tlenku cynku; lub mieszaninę można utworzyć wychodząc przykładowo z kwasu stearynowego i tlenków Pb i Zn, przy czym w całości tlenki stanowią nadmiar w stosunku do kwasu. Po kolejnym traktowaniu (gniecenie, kalandrowanie, tłoczenie, wulkanizowanie) mydła ołowiowe i cynkowe tworzą się w mieszaninie, odpowiednie tlenki pozostają częściowo w stanie nie związanym, wskutek tego polepszają efekt, związany z samymi mydłami.

Rozmiary wyżej wspomnianego nadmiaru zasady metalu nie mogą być definitywnie ustalone w tym stadium. W każdym przypadku, dane w poprzedniej tablicy mają na celu danie wystarczających wskazówek fachowcom w tej dziedzinie.

Jest więc widoczne, że zwiększenie zawartości tlenku cynku pociąga za sobą zmniejszenie wytrzymałości na rozerwanie (CR kg/cm²), któremu towarzyszy zmniejszenie % wydłużenia (AR %). Ponadto widać, że stała izolacji mieszaniny E (zawierającej 10 części tlenku cynku) jest nieco wyższa od stałej izolacji mieszaniny C, zawierającej tylko 2,4 części tlenku cynku, która znów jest znacznie niższa od stałej izolacji mieszaniny D zawierającej 4,8 części tlenku. Wskutek tego jest jasne, że chociaż pewien nadmiar zasady metalu pociąga za sobą zwiększenie stałej izolacji, najkorzystniejsza wartość tego nadmiaru powinna jednakże być oznaczona w indywidualnych przypadkach w zależności od okoliczności i żądanych wyników.

W tablicy V przedstawiono wpływ różnych kwasów rozpatrywanych w ramach wynalazku, w 12 mieszaninach, do sporządzenia których stosowano różne kwasy.

Tablica V

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Kopolimer etylenowo-propylenowy lub etylenowo-butenowy	80	80	80	80	80	80	80	80	86	80	80	80
polibutadien isodowy	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
kaolin kalcytowy	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
nadtlenek chlorowanego trzeciorzęd. butylu	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
siarka	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
tlenek ołowiu	1,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
kwas kapronowy	—	1,5										
„ kaprylowy			3,5									
„ laurynowy				4,5								
„ palmitynowy					5,5							
„ stearynowy						6						
„ oleinowy							6					
„ benzoesowy								3				
„ salicylowy									3			
„ beta-oksy-benzoesowy										4		
kalafonia											6	
kwas naftenowy												6
Stała izolacji po wulkanizacji w parze (M i M)	0,008*	483	450	630	750	1800	830	65	3400	2600	8400	806
Stała izolacji po nawilżeniu.	0,018*	850	720	1000	1100	1200	730	65	2000	2330	11600	1500

* Podnosi się przy suszeniu, po czym znowu się zmniejsza.

Mieszaninę 1 utworzono bez kwasu jako standard do porównywania. Chociaż stałe izolacji (0,008 i 0,018) otrzymane są z tą mieszaniną oraz ogólnie z mieszaninami kopolimerów etylenu z alfa-olefinami, bez zawartości mydła Zn lub Pb, mają tendencję do podnoszenia się przy suszeniu produktu, jednakże ten wzrost jest bez znaczenia w istocie rzeczy, ponieważ zostaje on całkowicie zniesiony przez przebywanie produktu podczas pewnego okresu czasu w wilgotnym otoczeniu. Przeciwnie, stałe izolacji otrzymane z mieszanin 2—12 (i ogólnie z mieszaninami

otrzymywanymi sposobem według wynalazku) mogą zwiększać się do najwyższych ich wartości po nawilżeniu odpowiadającemu maksimum zaabsorbowanej wilgoci, lecz nie mogą w żadnym przypadku zmniejszać się.

Dodanie samych kwasów bez dodatku odpowiednich zasad metali daje nieznaczne wyniki.

Przykład IV. W mieszaninie według przykładu I mydło metalu zastąpiono 5 częściami samego kwasu stearynowego. Po wulkanizacji w parze utworzonej mieszaniny, otrzymano

stałą izolacji 21 M Ω km, nawilżenie w wodzie w 60°C podniosło stałą do 28 M Ω km.

Dodanie samych tlenków metali, takich jak PbO i ZnO, daje jeszcze mniej widoczne wyniki.

Przykład V. W mieszaninie według przykładu I mydło metalu zastąpiono tlenkiem ołowiu w różnych stosunkach, wyniki były następujące:

Tlenek ołowiu	Stała izolacji	
	Dielektryk po wulkanizacji w parze	Dielektryk nawilżany w wodzie w temperaturze 60°C
1,5	0,015	0,015
3	0,008	0,008
6	0,019	0,019
12	0,038	0,033

Tlenki cynku i magnezu dawały podobne wyniki.

Wpływ czynnika wulkanizującego i siarki na wyniki otrzymywane w obecności mydeł metalu był badany dodatkowo.

Przykład VI. Badano mieszaninę o następującym składzie:

kopolimer etylenowo-propylenowy	80
polibutadien sodowy	20
kalcynowany kaolin	100
nadtlenek dwukumylu	2,5
siarka	0,12

Po wulkanizacji w parze stała izolacji wynosiła 3; nawilżenie w wodzie w temperaturze 60°C podniosło stałą do 6.

Podobna mieszanina z dodatkiem 10 części tlenku ołowiu i 5 części kwasu stearynowego wykazywała po wulkanizacji w parze stałą izolacji 1.500, która po nawilżeniu w wodzie w temperaturze 60°C podniosła się do 1.800.

Na tej podstawie można wnioskować, że działanie mydeł w mieszaninach otrzymywanych sposobem według wynalazku nie jest zmienione obecnością czynnika wulkanizującego, co najmniej w dziedzinie nadtlenków.

Przykład VII. W celu zbadania wpływu siarki utworzono dwie mieszaniny o następującym składzie:

	1	2
kopolimer etyleno-propylenowy	80	80
polibutadien sodowy	20	20
kalcynowany kaolin	100	100
kwas stearynowy	5	—
tlenek cynku	10	—
siarka	—	—
nadtlenek trzecio-rzęd. chlorowanego butylu	4	4

Po wulkanizacji w parze mieszaniny 1 i 2 wykazywały odpowiednio stałą izolacji 19.600 i 0,032; po nawilżeniu w wodzie w temperaturze 60°C stałe wynosiły odpowiednio 6,860 i 0,014. To prowadzi do wniosku, że siarka nie ma zupełnie wpływu na działanie mydeł.

Chociaż powyższe przykłady odnoszą się szczególnie do tlenków Zn i Pb, trzeba podkreślić, że niektóre sole zasadowe tych metali mają podobnie polepszający skutek, ze względu na to, że są zdolne do łączenia się z dodanymi kwasami organicznymi kosztem zasadowej części ich cząsteczki.

Przykład VIII. W mieszaninie według przykładu I mydło metalu w pierwszym przypadku zastąpiono 5 częściami kwasu stearynowego i 10 częściami zasadowego siarczanu ołowiu ($PbSO_4$), w drugim przypadku, 5 częściami kwasu stearynowego i 10 częściami zasadowego węglanu ołowiu ($2PbCO_3 : Pb(OH)_2$). W pierwszym przypadku stałe izolacji wynosiły do 650 i 950 (po wulkanizacji i nawilżeniu w wodzie w temperaturze 60°C) podczas gdy w drugim przypadku stałe izolacji wynosiły 1.500 i 1.700.

Przy powtarzaniu badań z solami zasadowymi w nieobecności kwasu stearynowego stała izolacji spadała do wartości rzędu 0,01.

Rozumie się, że w sposobie według wynalazku można również stosować mieszaniny czynnego mydła, takich jak mieszane mydła kwasu tłuszczowego (handlowa stearyna zasadniczo zawiera mieszaninę kwasów stearynowego i palmitynowego w różnych stosunkach) i mieszanin mydeł zawierających różne zasady, pod warunkiem, że zawierają one cynk i (albo) ołów.

Według innej postaci wynalazku wszystkie stosowane wypełniacze mieszanin mogą działać jako fizyczny nośnik kwasu. W tym celu kwas i wypełniacz można wstępnie traktować razem w odpowiedni sposób, powodując powleczenie lub impregnację cząstek wypełniacza kwasem, po czym utworzoną mieszaninę miesza się przez gniecie z pozostałymi składnikami, mianowicie kopolimerem, tlenkami lub zasadowymi solami wyżej wymienionych metali, czynnikiem wulkanizującym itd.

Z powodu właściwości wysokiej izolacji elektrycznej mieszaniny otrzymywane sposobem według wynalazku mają szerokie zastosowanie we wszystkich dziedzinach techniki, wymagających takich właściwości. W pierwszym rzędzie należy wymienić technikę powlekania izolacyjnego kabli i przewodów, uszczelnień izolacyjnych, płyt izolacyjnych itd. Dalszą interesującą dziedziną stosowania mieszanin według wynalazku stanowią powłoki ochronne np. dla rur przeciw pełzającym prądom i głównie przeciw korozji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zdolnych do wulkanizacji mieszanin, z bezpostaciowych nasyconych kopolimerów etylenu z alfa-olefinami, organicznych nadtlenków jako czynników wulkanizujących i (albo) siarki, znamieny tym, że kopolimer miesza się z co najmniej jednym mydłem metalu, którego zasada zawierająca co najmniej jeden metal z grupy składającej się z cynku, ołowiu, kadmu i cyny jest połączona z jednym lub kilkoma kwasami organicznymi, przy czym na 100 części wagowych kopolimeru stosuje się 1—30, korzystnie 5—30 części wagowych mydła metalu lub organiczny kwas i zasadę metalu miesza się z pozostałymi składnikami mieszaniny, w której podczas kolejnych stadiów przeróbki i procesu wulkanizacji, mydło tworzy się in situ.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się mydła, w których zasadę stanowią tlenki Pb i (albo) Zn.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się mydła, w których zasadę stanowią zasadowe sole Pb i (albo) Zn.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako kwas organiczny stosuje się kwas alifacyjny nasycony o liczbie atomów węgla powyżej 5.

fatyczny nasycony o liczbie atomów węgla powyżej 5.

5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że jako kwas organiczny stosuje się kwas palmitynowy, stearynowy lub laurynowy.
6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako kwas organiczny stosuje się kwas alifacyjny nienasycony zawierający podwójne wiązania i zasadniczo niezdolny do reakcji w warunkach wulkanizacji mieszaniny.
7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że stosuje się kwas oleinowy.
8. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako kwas organiczny stosuje się kwas monokarboksylowy aromatyczny lub cykloalifacyjny.
9. Sposób według zastrz. 8, znamieny tym, że stosuje się kwas naftenowy.
10. Sposób według zastrz. 8, znamieny tym, że stosuje się kwas benzoesowy.
11. Sposób według zastrz. 8, znamieny tym, że stosuje się homolog kwasu benzoesowego.
12. Sposób według zastrz. 8, znamieny tym, że stosuje się kwas orto-oksybenzoesowy lub beta-oksy-naftoesowy.
13. Sposób według zastrz. 8, znamieny tym, że stosuje się homolog kwasu orto-oksybenzoesowego lub beta-oksy-naftoesowego.
14. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako kwas organiczny stosuje się kwas żywiczny.
15. Sposób według zastrz. 1—14, znamieny tym, że stosuje się zasadę metalu w takiej ilości, że znajduje się w mieszaninie w stanie wolnym.
16. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się kwas osadzony na nośniku stanowiącym co najmniej jeden z wypełniaczy mieszanin.

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

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy