

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50066

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 20.II.1962 (P 98 320)

Pierwszeństwo: 24.II.1961 Włochy

Opublikowano: 12.X.1965

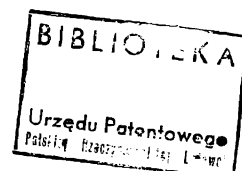
Kl. ~~30b, 4/01~~

39 b³, 8/08

MKP C 08 d

9/08

UKD



Współtwórcy wynalazku: Gulio Natta, Giovanni Crespi

Właściciel patentu: Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Kompozycje na podstawie syntetycznych kopolimerów dające się wulkanizować

1

Wynalazek dotyczy wulkanizujących się kompozycji, zawierających dwa lub więcej elastomerów o niskim stopniu nienasylenia, zdolnych do tworzenia ko — wulkanizowanych produktów, mających wyższe właściwości fizyczne, chemiczne i dynamiczne, od produktów otrzymywanych z kompozycji zawierającej pojedynczy elastomer.

Najlepiej znanym elastomerem posiadającym niską zawartość wiązań nienasyconych jest kauczuk butylowy, który stanowi kopolimer izobutyleny z małymi ilościami izoprenu. Ten elastomer można wulkanizować różnymi sposobami, takimi jak stosowanie siarki i akceleratorów typu ultraszybkiego, stosowanie dwuoksymów lub podstawionych fenoli. Wulkanizowane produkty wykazują wiele interesujących właściwości, takich jak dobra odporność na starzenie się i mała przepuszczalność gazów. Dynamiczne właściwości tych elastomerów są jednak raczej złe. Fakt ten znacznie ogranicza ich stosowanie w wyrobie artykułów, w których wymagana jest niska wartość histerezy, na przykład w wyrobie opon.

Z drugiej strony na ogół jest niemożliwe mieszanie kauczuku butylowego z innymi kauczukami, mającymi małe wartości histerezy, w celu otrzymania wulkanizowanych produktów o lepszych właściwościach dynamicznych. Różne właściwości reologiczne różnych elastomerów w praktyce powodują, że nawet trudno otrzymywać jednorodną mieszaninę elastomerów. Ponadto skutek różnej

2

reaktywności elastomerów w stosunku do czynników wulkanizujących otrzymuje się często produkty wulkanizowane w stopniu wysoce niejednorodnym i wskutek tego o małej praktycznej wartości.

Na ogół kauczuki o niskiej histerezie wytwarza się z polimerów o wysokiej zawartości wiązań nienasyconych i wyższej reaktywności w stosunku do czynników wulkanizujących niż kauczuk butylowy.

Niedawno wytworzono inny typ elastomerów, posiadających niską zawartość wiązań nienasyconych. Elastomery takie otrzymuje się przez kopolimeryzowanie etyleny z alfa-olefiną i małymi ilościami (np. 0,5—15% wagowo) innych monomerów takich jak: izopren, butadien, dwucyklopentadien, cyklopentadien i inne monomery z grupy niesprężonych dienów np.: pentadien-1,4; 2-metylo-pentadien-1,4; heksadien-1,5 2-fenilo-heksadien-1,5; heksadien-1,4; heptadien-1,5 heptadien-1,6; oktadien-1,5; 2,6-dwumetylo-oktadien-1,7.

Odporność na starzenie się tych elastomerów jest bardzo dobra wskutek ich ograniczonego stopnia nienasylenia. Ponadto składają się one w przeważającym stopniu (więcej niż 50% wagowych) z monomerycznych jednostek etyleny, propyleny i (albo) butenu — 1 i dlatego posiadają właściwości dynamiczne porównywalne z właściwościami kopolimerów etylenowo-propylenowych lub etylenowo-butenowych.

Wytwarzanie wulkanizowanych produktów z mieszanin elastomerów nie jest na ogół proste lub dogodnie. Wyjściowe polimery często posiadają bardzo różne ciężary cząsteczkowe i różne właściwości (lepkość właściwą, zmiany lepkości podczas uplastyczniania i tym podobne). Ich różne właściwości reologiczne często powodują różne zachowanie się w mieszalniku (albo w walcierce) i różną zdolność przyjmowania stosowanych wypełniaczy i czynników wulkanizujących. Proces wulkanizacji również często następuje z dużymi trudnościami, ponieważ reaktywność wobec czynnika wulkanizującego jest różna dla każdego elastomeru.

W dodatku wulkanizowane produkty otrzymane z mieszanin elastomerów nie zawsze wykazują zadowalające właściwości, ponieważ dwa elastomery mają nie taki sam stopień sieciowania i utworzone struktury są poddane naprężeniom, które są nierówno rozłożone. Ponadto różne zachowanie się każdego polimeru wobec czynników destrukcji może spowodować zachwianie równowagi, które prowadzi do szybkiego pogorszenia właściwości artykułów wytworzonych z tych produktów.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że elastomery terpolimerów etylenu z alfa-olefiną i liniowym lub cyklicznym dienem zawierające małą liczbę wiązań nienasyconych, można łatwo mieszać z kopolimerami izobutyleny i małych ilości izoprenu (kautczuk butylowy), i przez wulkanizację otrzymać kautczuki o doskonałych właściwościach.

Mieszanie wyżej wspomnianych dwóch typów elastomerów można prowadzić bez trudności w zwykłych mieszalnikach normalnie do kautczuków stosowanych. Gdy stosuje się walcarkę, otrzymuje się jednorodną mieszaninę, do której mogą być dodane wypełniacze i czynniki wulkanizujące w taki sam sposób, jak w wypadku pojedynczych elastomerów.

Wspomniane typy elastomerów mieszają się w każdym stosunku. Terpolimer można więc stosować w ilościach 5—95, korzystnie 20—80 części wagowych na 100 części mieszaniny polimerów.

Składniki wulkanizujące wprowadzane do mieszaniny polimerów są typowymi składnikami stosowanymi do nisko nienasyconego kautczuku, takimi jak np. siarka w połączeniu z przyśpieszaczami typu ultra — szybkiego (dwusiarczek tetrametylotiuramu, dwuetylodwutiokarbaminian telluru, dwuetylodwutiokarbaminian cynku) i z drugorzędowymi przyśpieszaczami (takimi jak merkaptobenzotiazol, dwufenyloguanidyna) lub dwuoksymy benzochinonu wraz z utleniaczami takimi jak Pb_3O_4 lub dwusiarczek merkaptobenzotiazolu.

Wulkanizację utworzonych mieszanek prowadzi się znanymi metodami np. przez ogrzewanie w prasie lub autoklawie w temperaturach 120—220°C w ciągu odpowiednich okresów czasu zawartych zwykle w granicach od 15 minut do 3 godzin.

Wulkanizowane produkty otrzymane z mieszanin według wynalazku są jednorodne. Ich właściwości zależą od różnych czynników, takich jak użyta mieszanina, warunki wulkanizacji i stosunek ilościowy dwóch elastomerów. Przy zastosowaniu optymalnych dodatków, w takich samych warunkach wulkanizacji, elastomery według wynalazku wyka-

zują takie same lub lepsze właściwości niż pojedyncze elastomery. Z tego względu przyjmuje się teoretycznie, że po wulkanizacji mieszanek tworzy się mieszane usieciowanie, w którym łańcuchy dwóch oddzielnych polimerów występują zasadniczo w różnych ilościach. Otrzymane wulkanizowane produkty są odporne na zmienne i wielokrotne naprężenia.

Na ogół po wulkanizowaniu mieszanek według wynalazku moduły ich przy 300%, wytrzymałość na rozciąganie i twardość są bardzo dobre.

Właściwości dynamiczne wulkanizowanych produktów są pośrednie w stosunku do dwóch indywidualnych elastomerów. Odbojność produktu w istocie jest średnią odbojności kautczuku butylowego i terpolimeru. Na przykład zwiększenie ilości kautczuku butylowego prowadzi do zmniejszenia odbojności i wskutek tego wulkanizowany produkt może być użyty, gdy potrzebna jest niska histereza.

Ponadto krzywa odbojności jako funkcji temperatury jest średnią krzywych dwóch elastomerów. Krzywa wykazuje tylko jedno minimum odbojności dla stosunku wagowego 1:1 mieszaniny dwóch typów elastomerów. Wynika z tego, że wulkanizacja mieszanek prowadzi do tworzenia się mieszanego usieciowania, w którym makrocząsteczki obu typów elastomerów znajdują się w takiej samej ilości.

Zwiększenie ilości kautczuku butylowego może również prowadzić do wytwarzania produktów o małej przepuszczalności gazów, lecz wykazujących lepsze właściwości dynamiczne od kautczuku butylowego.

Dalszą wartościową właściwością wulkanizowanych produktów wytworzonych z mieszanin według wynalazku jest ich wysoka odporność na rozpad, wskutek ograniczonego stopnia nienasylenia. To sprzyja stosowaniu ich w wytwarzaniu produktów narażonych nawet stale na wysokie temperatury i starzenie w warunkach atmosferycznych.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek. Inne odmiany, objęte zakresem wynalazku, są dla fachowca oczywiste.

Wszystkie części i ilości są wagowe, o ile nie jest zaznaczone, że jest inaczej.

Przykład I. Do laboratoryjnego mieszalnika walcowego wprowadza się różne ilości kautczuku butylowego (Polysar Butyl 400 — kopolimer izobutylenowo — izoprenowy o stosunku 97:3 wytwarzany przez firmę Polymer Corporation of Sarnia Canada), wraz z różnymi ilościami terpolimeru etylenowo-propylenowego z małymi ilościami (8—10%) dwucyklopentadienu (zawartość etyleny — około 45% wagowo).

Dwa polimery miesza się do osiągnięcia jednorodności i dodaje następujące składniki wulkanizujące na 100 części wagowych mieszaniny polimerów:

fenylo-β-naftyloamina	1 część
kwas laurynowy	2 części
tlenek cynku	5 części
siarka	2 części
dwusiarczek tetrametylotiuramu	1 część
merkaptobenzotiazol	0,5 części

Otrzymane mieszaniny wulkanizuje się w prasie w temperaturze 150°C w ciągu 30 minut. Otrzymuje się produkty o właściwościach podanych w tablicy 1.

Tablica 1

Skład mieszaniny	Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm ²	Wydłużenie przy zerwaniu %	Moduł przy 300% kG/cm ²	Twardość w stopniach Shore'a	Odbojność w 20°C %
100% terpolimeru	49	410	21,5	49	37
70% terpolimeru ÷ 30% Butyl 400	69	385	31,0	50	32
50% terpolimeru ÷ 50% Butyl 400	72	390	30,0	49	30
30% terpolimeru ÷ 70% Butyl 400	49	405	20,5	47	27
100% Butyl 400	44	—	15,0	—	22

Przykład II. Do laboratoryjnego mieszalnika wprowadza się różne ilości kauczuku butylowego (Polysar Butyl 400) wraz z różnymi ilościami terpolimeru etylenu i propylenu z małymi ilościami (około 3% wagowo) pentadienu — 1,4. Polimery miesza się i do jednorodnej mieszaniny dodaje się składniki wulkanizujące w ilościach podanych w przykładzie I.

Mieszanki wulkanizuje się w prasie, w temperaturze 150°C w ciągu 30 minut i otrzymuje się produkty wulkanizowane o właściwościach podanych w tablicy 2.

Tablica 2

Skład mieszanki	Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm ²	Wydłużenie przy zerwaniu %	Moduł przy 300% kG/cm ²	Twardość w stopniach Shore'a	Odbojność w 20°C %
100% terpolimeru	23	490	13	50	68
70 % terpolimeru ÷ 30% Butyl 400	32	440	16	47	53
50% terpolimeru ÷ 50% Butyl 400	25	420	14,5	47	42
30% terpolimeru ÷ 70% Butyl 400	23	410	14	46	35

Przykład III. Postępując jak w przykładzie I wytwarza się jednorodne kompozycje lub mieszanki, o różnych ilościach kauczuku butylowego i terpolimerów składających się z 40—50% wagowych etylenu, 47—40% wagowych propylenu i małych ilości (3—10%) heksadienu (heksadien — 1,5, heksadien — 1,4 lub 2-metylo-heksadien — 1,5).

Stosując składniki wulkanizujące z przykładu I mieszanki wulkanizuje się w prasie, w temperaturze 170°C w ciągu 30 minut. Wulkanizowane produkty z mieszanin zawierających 70%, 50% i 30% terpolimerów wykazują właściwości podobne do właściwości produktów z przykładu II.

Można również stosować w kompozycjach według wynalazku w razie potrzeby inne odpowiednie składniki, takie jak wypełniacze, pigmenty lub stabilizatory i tym podobne.

Zastrzeżenia patentowe

- Kompozycje na podstawie syntetycznych kopolimerów dające się wulkanizować, **znamiennie tym**, że zawierają terpolimer o niskiej zawartości wiązań nienasyconych, składający się z etylenu, alfa-olefiny i liniowego lub cyklicznego dienowego monomeru i kopolimer izobutylenu z małą ilością izoprenu.
- Kompozycje według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że zawierają terpolimer składający się z etylenu, propylenu i liniowego lub cyklicznego dienowego monomeru, o niesprzężonych wiąźniach.
- Kompozycje według zastrz. 2, **znamiennie tym**, że zawierają terpolimer, w którym dienowy monomer dobiera się z grupy obejmującej izopren, butadien dwucyklopentadien, pentadien — 1,4; 2-metylo-pentadien, heksadien — 1,5; 2-fenylo-heksadien — 1,5; heksadien — 1,4; heptadien — 1,5; heptadien — 1,6; oktadien — 1,5 dwumetylooktadien — 2,6.
- Kompozycje według zastrz. 2 i 3, **znamiennie tym**, że zawierają terpolimer, w którym ilość dienowego monomeru wynosi 0,5—15% wagowych w stosunku do polimeru.
- Kompozycje według zastrz. 1—4, **znamiennie tym**, że ilość terpolimeru wynosi 5—95, korzystnie 20—80 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny polimerów.
- Kompozycje według zastrz. 1—5, **znamiennie tym**, że zawierają siarkę z przyspieszaczami typu ultra-szybkiego i drugorzędowe przyspieszacze lub dwuoksyny wraz z utleniaczami typu tlenku metalu lub z dwusiarczkiem merkaptobenzotiazolu.