

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

51949

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 24.VII.1962 (P 99 354)

Pierwszeństwo: 27.VII.1961 dla zastrz. 1
Włochy

Opublikowano: 15.X.1966

Kl. ~~39-b, 5/07~~
39 b³, 13/28

MKP C 08 d 13/28

UKD BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Luigi Falcone, Luigi Torti

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

Sposób wytwarzania produktów wulkanizowanych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania wulkanizowanych produktów o dobrych właściwościach mechanicznych i elektrycznych z mieszanek z nasyconych bezpostaciowych kopolimerów etylenu z alfa-olefinami, zwłaszcza z propylenem lub alfa-butylenem, w obecności lub nieobecności związku zobojętniającego kwasowość wypełniaczy i (albo) przyspieszaczy wulkanizacji.

Nasycone bezpostaciowe kopolimery etylenu z alfa-olefinami wykazują właściwości substancji znanych powszechnie jako „kauczuki” lecz różnią się od nienasyconych kauczków tym, że nie dają się wulkanizować za pomocą tradycyjnych środków składających się z siarki i przyspieszaczy.

Kopolimery te można wulkanizować za pomocą nadtlenków organicznych w obecności małych ilości siarki.

Nasycone kopolimery etylenu z alfa-olefinami wykazują bardzo wartościowe właściwości, częściowo wynikające z ich struktury parafinowej. Wulkanizatory z nich otrzymane mają bardzo dobrą odporność na sztuczne starzenie, na działanie czynników atmosferycznych, ozonu i na światło. Doskonałe są ich właściwości elektryczne, takie jak stała izolacji, stała dielektryczna i stratność dielektryczna.

Wulkanizaty bezpostaciowych kopolimerów etylenu z alfa-olefinami nie krystalizują przy rozciąganiu i wskutek tego wysoką wytrzymałość na rozciąganie można uzyskać tylko w obecności aktyw-

2

nych wypełniaczy.

Dlatego celowe jest wytwarzanie mieszanek kopolimerów z napelniającymi, dających się łatwo przeobrazić i zdolnych do dawania elastycznych wzmocnionych wulkanizowanych produktów, o dobrych właściwościach izolacyjnych.

Tego rodzaju wulkanizowane produkty można stosować np. jako materiały do izolacji przewodników metalowych.

Niektóre mineralne napelniacze są szczególnie korzystne wskutek ich właściwości elektrycznych i nadawania mieszanekom dobrej obrabialności oraz ze względów ekonomicznych.

Takimi napelniającymi są: tlenki żelaza, glinu, krzemu i tytanu, wodorotlenki glinu i krzemu, węglany wapnia, baru, cynku i magnezu, krzemiany cynku, wapnia, magnezu i glinu, litopon i siarczany baru.

Zauważono, że w przypadku niektórych wyżej podanych napelniających, zwłaszcza napelniających kwaśnych takich jak niektóre kaoliny i krzemiany podczas wulkanizacji z organicznymi nadtlenkami bardzo szkodliwie oddziaływanie napelniaacza na nadtlenek i wskutek tego należy stosować takie nadtlenki, na które napelniacze nie wpływają lub należy dodawać substancje zobojętniające wpływ napelniaacza. Jako czynniki napelniające można stosować na przykład związki chinonowe zawierające azot (dwuoksym p-benzochinonu, dwuoksym 0,0-dwubenzozilop-benzochinono-p-nitrozofenolu) razem z nadtlen-

kiem i siarką, lub niektóre zasadowe związki organiczne lub nieorganiczne, które na gorąco miesza się z mieszaniną polimeru i wypełniacza.

Jednakże otrzymane w tym przypadku wulkanizaty są tylko nieco wzmocnione (to znaczy mogą mieć, w przypadku niektórych zastosowań za niski moduł sztywności i wytrzymałość na rozrywanie), nie wulkanizują się w obecności pary i na ogół mają niskie wartości oporności właściwej.

Własności wulkanizatów zależą od dyspersji napełniacza w polimerze. Gdy osiąga się dobrą dyspersję napełniacza w mieszaninie, następuje polepszenie właściwości mechanicznych, lecz nie ma polepszenia właściwości elektrycznych.

Celem wynalazku jest przede wszystkim otrzymywanie jednorodnej mieszanki, z której można otrzymywać wulkanizowane produkty o dobrych właściwościach zarówno mechanicznych jak i elektrycznych.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że można otrzymywać wulkanizaty o optymalnych właściwościach mechanicznych i elektrycznych, przez stosowanie kompleksowe trzech parametrów, a mianowicie: wybór odpowiedniego napełniacza, zmieszanie tego napełniacza z kopolimerem i z aktywatorem dyspresji i odpowiednie warunki termiczno-dynamiczne przeróbki i mieszaniny tych składników w nieobecności czynników wulkanizujących.

Okazało się, że te wszystkie trzy warunki są spełnione, jeżeli mieszaninę składającą się z bezpostaciowych kopolimerów etylenu z alfa-olefinami, z białego wypełniacza mineralnego i ewentualnie z czynników zobojętniających kwasowość wypełniacza oraz zawierają aktyuator dyspersji w ilości 0,1—15% wagowo, który stanowi związek o podwójnym wiązaniu sprzężonym z podwójnym wiązaniem jednej lub kilku grup $-O-C=O$ poddaje się uplastycznieniu w temperaturze 200—300 °C na walcach lub w mieszarce zamkniętej a następnie mieszankę oziębia się i po dodaniu czynników wulkanizujących kształtuje się i w znany sposób wulkanizuje. Aktyuator można także stosować w postaci jego pochodnej która przekształca się w aktyuator „in situ” w czasie uplastycznienia mieszanki.

Dodatek tylko małych ilości aktywatora dyspersji do mieszanki zawierającej kopolimer, mineralny napełniacz i składniki wulkanizujące (siarka i nadtlenek) nadaje wulkanizowanemu produktowi bardzo dobrą sprężystość i wytrzymałość. Przy poprawie właściwości mechanicznych wulkanizowanych produktów, elektryczne właściwości izolacyjne są nieznacznie wyższe od otrzymanych za pomocą dotychczas znanych sposobów.

Ponadto zauważono, że przy prowadzeniu wulkanizacji w obecności pary wodnej, występuje pogorszenie właściwości wulkanizowanych produktów. Te doświadczenia doprowadziły do wniosku, że właściwości mechaniczne i elektryczne niekoniecznie są ze sobą związane.

Zazwyczaj dobrą dyspersję napełniacza można otrzymać w mieszarce przy odpowiednio wysokiej temperaturze.

Jednakże zauważono, że dyspersja nie jest trwała i napełniacze mają skłonność do aglomeracji w trak-

cie ogrzewania podczas wulkanizacji. Przy wytwarzaniu izolacyjnych osłon do przewodów elektrycznych wielokrotnie obserwowano zmniejszanie się właściwości izolacyjnych w porównaniu z surowym produktem wyjściowym. Sposób otrzymywania dobrej dyspresji białych wypełniaczy polega na dodawaniu do mieszanki oprócz czynników wulkanizujących, również 1—30% mydła cynkowego lub ołowiowego kwasu tłuszczowego o więcej niż 5 atomach węgla. W tym przypadku, osiąga się dobre właściwości elektryczne lecz obecność kwaśnych wypełniaczy pogarsza właściwości mechaniczne wulkanizowanych produktów.

Przy wytworzeniu mieszanki wypełniacza i polimeru za pomocą sposobu według wynalazku w obecności aktywatora dyspresji w mieszalniku i poddaniu tej mieszaniny termiczno-dynamicznej obróbce w temperaturze 200—300 °C, nie występuje różnica między właściwościami izolacyjnymi surowej mieszanki i mieszanki wulkanizowanej.

Jeżeli mieszankę zawierającą aktyuator dyspresji poddaje się wstępnej obróbce termicznej w temperaturze 200—300 °C, dyspresja napełniacza jest nieodwracalna.

Proces ten można stosować również do tłoczonych produktów wulkanizowanych w parze, ponieważ zarówno na elektryczne jak i na mechaniczne właściwości wulkanizowanych mieszanek tak obrabianych nie wpływa ujemnie wulkanizacja prowadzona tą metodą.

Kopolimer stosowany w sposobie według wynalazku, zawiera co najmniej 35% molowych etylenu, a jego ciężar cząsteczkowy wynosi 40.000—600.000, korzystnie 60.000—300.000. Białą mineralną wypełniacz wybiera się spośród węglanów lub siarczanów metali ziem alkalicznych, krzemionki i naturalnych lub syntetycznych związków kompleksowych krzemianów korzystnie stosuje się kaolin, talk, węglan wapnia, krzemionkę i siarczan baru. Jako aktyuator dyspresji stosuje się korzystnie bezwodnik maleinowy, kwas akrylowy lub metakrylowy.

Ilość dodawanego do mieszanki aktywatora dyspersji wynosi 0,1—15 części wagowych, korzystnie 0,2—10 części na 100 części wagowych napełniacza.

Termiczną obróbkę prowadzi się w temperaturze 200—300 °C, jednocześnie z mechaniczną homogenizacją na walcach lub w mieszarce zamkniętej.

Po tej obróbce dodaje się do mieszaniny siarkę i nadtlenek (0,3—1,5 gramoatomu, korzystnie 1 gramoatom siarki na mol nadtlenu i 0,1—10 części wagowych nadtlenu na 100 części polimeru).

Wulkanizację prowadzi się w temperaturze 110—220 °C korzystnie 140—180 °C.

Zauważono, że w celu otrzymania wyższego stopnia usieciowania, organiczny nadtlenek można skutecznie ochronić przed działaniem kwaśnych dodatków, przez dodanie małych ilości tlenku metalu, na przykład MgO , SnO , CaO , PbO .

Należy zaznaczyć, że w przypadku nadtlenu szczególnie wrażliwych na działanie kwasów takich jak nadtlenek dwukumylu, dodaje się tlenek metalu w ilości znacznie wyższej od ilości potrzebnej wówczas, gdy nadtlenuki są mało wrażliwe na działanie kwasów, na przykład takie jak nadtlenek czterochloro-dwu-III-rzęd. butylu.

Wynalazek wyjaśniają bez ograniczenia jego zakresu następujące przykłady:

Przykład I. W 50-litrowej mieszarce zamkniętej wytwarza się mieszaninę M o następującym składzie:

kopolimer	100 części wagowych
prażony kaolin	100 " "

Stosuje się kopolimer etylenowo-propylenowy lub etylenowo-butenowy, zawierający 50% molowych etylenu i 50% molowych propyleny lub butenu o lepkości wg Mooreya (MI 1 ÷ 4, 100 °C) 45.

Na walcach wytwarza się mieszaninę składającą się z:

mieszaniny M	200 części wagowych
ZnO	2 " "
bezwodnika maleinowego	5 " "

Mieszaninę tę poddaje się obróbce termiczno-dynamicznej (uplastycznieniu na gorąco) w ciągu 10 minut w temperaturze 230 °C.

Następnie mieszaninę pozostawia się do ochłodzenia i na zimno miesza na walcach z czynnikiem wulkanizującym, składającym się z nadtlenu i siarki. Otrzymana mieszanina ma skład następujący:

mieszanina M	kopolimer	100 części wagowych
	prażony kaolin	100 " "
	ZnO	2 " "
	bezwodnik maleinowy	5 " "
	nadtlenek czterochloro-dwu-III-rzęd. butylu	3,4 " "
	siarka	0,4 " "

Z tak otrzymanej mieszaniny wytworzono następujące artykuły:

1) kabel jednożyłowy (przewodnik miał przekrój 1 mm², a izolacja grubość 1 mm) otrzymany za pomocą wyciągarki ogrzewanej do temperatury 100 °C, przy szybkości tłoczenia 50 m/minutę i wulkanizowany w sposób ciągły nasyconą parą pod ciśnieniem 12 atm.

Na szeregu kawałków kabla oznaczono stałą izolacji Ki określającą za pomocą następującego wzoru:

$$K_i = \frac{R \times L}{\log \frac{D}{d} \times 1000}$$

w którym R = oporność w megomach

L = długość kabla w metrach

d = średnica przewoźnika

D = zewnętrzna średnica kabla.

Otrzymano wartość Ki = 20,0 MΩ km

2) Krążek o grubości 0,7 mm i średnicy 300 mm wulkanizowany w prasie w temperaturze 165 °C w ciągu 50 minut, na którym oznaczono według ASTM D — 149 — 59, następujące wartości: maksymalne dopuszczalne napięcie = 30 kV maksymalne dopuszczalne pole elektryczne = 35 kV/mm

3) Krążki o grubości 2 mm i średnicy 52,5 mm wulkanizowano w prasie w temperaturze 165 °C w ciągu 50 minut. Krążki te pod odpowiednim wy-

suszeniu w próżni i zważeniu zanurzono w kąpielii wodnej w temperaturze 100 °C. Po 7 dniach usunięto je z kąpeli, wysuszono i ponownie zważono; adsorpcja wody wynosiła 11 mg/cm² powierzchni.

4) Zwykle próbki otrzymywane przez wulkanizowanie w prasie w temperaturze 165 ° w ciągu 50 minut wykazywały następujące mechaniczne właściwości:

wytrzymałość na rozrywanie	63 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	390%
moduł przy 300%	60 kG/cm ²
wydłużenie trwałe	8,5%
odporność na rozdzielanie	36 kG/cm

15 Próby porównawcze:

a) w 50-litrowej mieszarce wytworzono wyżej wymienioną mieszaninę M, z tej mieszaniny wykonano kabel jak, w 1). Liczne kawałki surowego kabla o długości 10 cm przygotowano do prób, utrzymując w wodzie, w temperaturze 60 °C w ciągu 48 godzin. Stała izolacji Ki (średnia z różnych pomiarów) wynosiła 5,0 M Ω Km;

b) kawałki kabla surowego ogrzewano w temperaturze 170 °C w ciągu 170 °C w ciągu 10 minut, po czym traktowano wodą w temperaturze 60 °C w ciągu 48 godzin. Stan izolacji Ki wynosiła 0,01 M Ω Km; to wskazywało na destrukcyjne działanie temperatury na oporność właściwą surowego kabla.

c) sporządzono mieszaninę o następującym składzie:

mieszaniny M	200 części (M = mieszanina z przykładu I)
ZnO	1 część
dwufenyloguanidyna	1 część
siarka	0,4 części
nadtlenek czterochloro-dwu-III-rzęd. butylu	3,4 części

Na walcach dodano tlenek metalu i organiczną zasadę oraz czynniki korygujące normalnie stosowane w wulkanizacji mieszanek zawierających kwaśne wypełniacze. Również dodano do walcarki czynniki wulkanizujące (nadtlenek i siarkę).

1) z tej mieszaniny tłoczono w taki sam sposób kabel podobny do omawianego pod 1).

Prowadzono wulkanizację metodą ciągłą nasyconą parą pod ciśnieniem 12 atm.

Stała izolacji wynosiła 0,01 M Ω Km.

To wskazuje, że w nieobecności aktywatora i termicznej obróbki właściwości elektryczne są niekorzystne.

2) Krążki o grubości 0,7 mm i średnicy 300 mm (podobne do omawianych pod 2) tłoczono z tej samej mieszaniny w prasie w temperaturze 165 °C w ciągu 50 minut. Pomiar prowadzone według ASTM D — 149 — 59 dały następujące wyniki: maksymalne dopuszczalne napięcie 11 kV maksymalne dopuszczalne pole elektryczne 12,5 kV/mm

3) Z tej samej mieszaniny krążki podobne do opisanych pod 3) o średnicy 52,5 mm i grubości 2 mm tłoczono w prasie w temperaturze 165 °C w ciągu 50 minut, po czym poddano próbom na

adsorpcję opisaną pod 3). Po 7 dniach pozostawienia w kąpiel, próbki wyjęto, wysuszono i zważono. Wykazywały adsorpcję 6 mg/cm².

d) Wytworzono mieszanki o następującym składzie:

mieszanki M	200 części (mieszanka M z przykładu I)	5
ZnO	10 "	
kas stearynowy	5 "	
siarka	0,4 "	10
nadtlenek czterochloro-		
dwu-III-rzęd. butylu	3,4 "	

1") Wykonano z tej mieszanki 500 m kabla w warunkach podanych pod 1). Stała izolacji wynosiła 1000 M Ω Km.

Występuje więc polepszenie w porównaniu z c) wskutek obecności znanego środka dyspergującego, takiego jak kwas stearynowy.

2") Próby prowadzone na krążkach, o grubości 0,7 mm, o średnicy 300 mm, otrzymanych z poprzedniej mieszanki, za pomocą metod podanych pod 2) i 2'), dały następujące wyniki:

maksymalne napięcie 25 kV

Tablica 1

	A	B	C	D	E
Mieszanka M	200	200	200	200	200
ZnO	—	1	10	2	2
Dwufenyloguanidyna	—	1	—	—	—
Kwas stearynowy	—	—	5	—	—
Siarka	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Nadtlenek czterochloro-					
ro-dwu-III-rzęd.					
butylu	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Bezwodnik maleinowy	—	—	—	5	5

Mieszanki A, B, C, D i E wytwarzano na walcach. Mieszaninę E poddawano termicznej obróbce według wynalazku, jak w przykładzie I to znaczy bez dodatku czynników wulkanizujących.

Mieszanki A, B, C, D i E wulkanizowano w prasie i w parze wodnej, w temperaturze 165°C, w ciągu tego samego okresu czasu (50 minut).

Próby mechaniczne prowadzone według ASTM D 412 — 51 dały następujące wyniki:

Tablica 2

	A		B		C		D		E	
	prasa	para	prasa	para	prasa	para	prasa	para	prasa	para
Wytrzymałość na rozrywanie kG/cm ²	39	30	43	36	35	30	70	40	75	65
Wydłużenie przy zerwaniu %	1250	1500	600	700	750	800	450	550	400	500
Moduł przy 300% kG/cm ²	17	15	33	20	14	14	60	27	70	58
Wydłużenie trwałe w %/‰ (1)	39	45	11	16	16	20	9	17	9	10
Wytrzymałość na rozdzielanie kG/cm ²	23	20	25	20	20	22	40	—	42	—

maksymalne dopuszczalne pole elektryczne 29,9 kV/mm

3") Prowadzone próby na krążkach o grubości 2 mm i średnicy 52,5 mm, otrzymanych z powyższej mieszanki, w sposób opisany pod 3) i 3') wykazały adsorpcję wody, w ilości 3 mg/cm².

e) Wytworzono mieszankę o następującym składzie:

mieszanki M	200 części (mieszanka M z przykładu I)	45
ZnO	2 "	
bezwodnik maleinowy	5 "	50
siarka	0,4 "	
nadtlenek czterochloro-		
dwu-III-rzęd. butylu	3,4 "	

Mieszankę sporządzono na walcach. Stała izolacji oznaczona na kablu jak pod 1) wynosiła 400 Ω Km. Ta wartość jednakże nie jest dokładnie powtarzalna. To wskazuje na to, że przy zastępowaniu kwasu stearynowego bezwodnikiem maleinowym (aktywator według wynalazku) przy wyeliminowaniu obróbki termicznej, nie otrzymuje się pożądanej poprawy właściwości.

Przykład II. Z takich samych składników jak w przykładzie I wytworzono następujące mieszanki dla porównania właściwości mechanicznych:

(1) po wydłużeniu próbki o 200 % na przeciąg 1 godziny odczytano po 1 minucie.

Przykład III. Kopolimer etylenowo — propylenowy (50 : 50) o lepkości Mooneya

(ML 1 ÷ 4, 100 °C) =	20	100	części
prażony kaolin		50	"
ZnO		2	"
bezwodnik maleinowy		5	"

Mieszankę otrzymano w mieszarce laboratoryjnej, po czym (bez czynników wulkanizujących) poddano ją uplastycznieniu na gorąco, tak jak w przykładzie I.

Po uplastycznieniu mieszankę oziębiono i do zimnej mieszanki na walcach dodano 3,4 części nadtlenku czterochloro-dwu-III-rzęd. butylu i 0,4 części siarki. Następnie tłoczono jednożyłowy kabel (przekrój przewodnika 12,5 cm², grubość izolacji 5 mm) i wulkanizowano nasyconą parą przy 12 atm.

Kabel ten poddano próbom, w celu oznaczenia stałej izolacji, wytrzymałości dielektrycznej i adsorpcji wody.

Stała izolacji Ki	100 M Ω Km
wytrzymałość dielektryczna	40,0 KV/mm
absorpcja wody	0,5 mg/cm ²

Właściwości mechaniczne oznaczone na próbkach

produktów zwulkanizowanych w prasie, w temperaturze 165°C w ciągu 50 minut były następujące:

wytrzymałość na rozrywanie	55 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	550 %
moduł przy 300 %	30 kG/cm ²
wydłużenie trwałe	8 %
wytrzymałość na rozdzielanie	25 kG/cm

Plastyczność surowej mieszanki podnosi się tylko do 25 jednostek Mooneya. To zapewnia dobrą „obrabialność” nawet przy zmniejszonych ilościach wypełniacza, które umożliwiają otrzymywanie bardzo wysokich właściwości izolacyjnych.

Poprzednie przykłady miały na celu głównie wy-

jaśnienie lepszych właściwości elektrycznych produktów według wynalazku.

Dalsze przykłady wyjaśniają korzystne właściwości mechaniczne (wzmocnienie) przy innych zestawach objętych zakresem wynalazku, wykazując zwłaszcza znaczenie traktowania termicznego w wytwarzaniu mieszanek, przed wprowadzeniem czynników wulkanizujących i skutki zmian ilości aktywatora mającego charakter kwaśny.

Przykład IV. Przykład ten wykazuje skutek ilości promotora (bezwodnika maleinowego) na właściwości wulkanizowanych (50 minut w 165°C) produktów, przy wyeliminowaniu wstępnej obróbki termicznej.

Tablica 3

Nr mieszanki	1	2	3	4	5	6	7
Kopolimer etylenowo-propylenowy	100	100	100	100	100	100	100
Prażony kaolin	100	100	100	100	100	100	100
PbO	2	2	2	2	2	2	2
Siarka	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Nadtlenek czterochloro-dwu-III-rzęd. butylu	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Bezwodnik maleinowy	—	0,5	1	3	5	7	10

Właściwości mechaniczne wulkanizatów mieszanek nr	1	2	3	4	5	6	7
Wytrzymałość na rozrywanie kG/cm ²	54	56	63	71	78	71	47
Wydłużenie przy zerwaniu w %	660	650	580	400	450	410	560
Moduł przy 300% kG/cm ²	31	42	50	66	70	60	40
Trwałe wydłużenie w %	12,5	9	10	9,5	10	18	28
Wytrzymałość na rozdzielanie kG/cm	20	29	36	37	36	34	31

Przykład V. Przykład ten wykazuje efekt zmian ilości tlenku cynku w obecności związku maleinowego przy wyeliminowaniu wstępnej termicznej obróbki.

Tablica 4

Mieszanka nr	1	2	3	4	5
Kopolimer	100	100	100	100	100
Prażony kaolin	100	100	100	100	100
Bezwodnik maleinowy	5	5	5	5	5
Nadtlenek czterochloro-dwu-III-rzęd. butylu	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Siarka	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
ZnO	0	1	2	3	4

Mieszanki wulkanizowano 50 minut w 165 °C

Właściwości mechaniczne wulkanizatów mieszanek nr	1	2	3	4	5
Wytrzymałość na rozrywanie kG/cm ²	56	68	78	66	61
Wydłużenie przy zerwaniu w %	580	450	440	470	490
Moduł przy 300 % w kG/cm ²	46	59	66	60	55
Trwałe wydłużenie w %	14	9,5	9	8,5	8,5
Wytrzymałość na rozdzielanie w kG/cm ²	40	34	39	32	30

Przykład VI. Przykład ten wykazuje efekt zmiany ilości kwasu maleinowego, stosowanego jako aktywator, na zmiany właściwości wulkanizowanych produktów, bez wstępnej obróbki termicznej.

Tablica 5

Mieszanka nr	1	2	3
Kopolimer etylenowo-propylenowy	100	100	100
Prażony kaolin	100	100	100
Nadtlenek czterochloro-dwu-III-rzęd. butylu	3,4	3,4	3,4
ZnO	2	2	2
Siarka	0,4	0,4	0,4
Kwas maleinowy	0,5	1	3

Mieszanki wulkanizowano w prasie w temperaturze 165°C w ciągu 50 minut.

Mechaniczne właściwości wulkanizatów z mieszanki nr	1	2	3
Wytrzymałość na rozrywanie w kG/cm ²	48	50	57
Wydłużenie przy zerwaniu w %	660	590	480
Moduł przy 300 % kG/cm ²	38	45	50
Trwałe wydłużenie w %	10	10	10
Wytrzymałość na rozdzielanie w kG/cm	30	33	35

Przykład VII. Przykład ten wykazuje wpływ stosowania kwasowania aktywatora na tlenek metalu

ze wstępną obróbką termiczną w temperaturze 250°C w ciągu 10 minut.

Tablica 6

Mieszanka nr	1	2	3	4	5	6
Kopolimer	100	100	100	100	100	100
Prażony kaolin	100	100	100	100	100	100
Bezwodnik maleinowy	—	—	5	5	—	—
Kwas fumarowy	—	—	—	—	5	—
ZnO	—	2	—	2	—	2
MgO	—	—	—	—	2	—
Siarka	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Nadtlenek kumylowy	—	—	—	—	—	3,3
Nadtlenek czterochloro-dwu-III-rzęd. butylu	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4

Produkty wulkanizowano w prasie w temperaturze 165°C w ciągu 50 minut.

Mechaniczne właściwości wulkanizatów mieszanek nr	1	2	3	4	5	6*
Wytrzymałość na rozerwanie w kG/cm ²	65	70	62	63	68	59
Wydłużenie przy zerwaniu w %	625	450	550	390	470	600
Moduł przy 300 kG/cm ²	53	64	52	60	60	47
Wydłużenie trwałe w %	10,5	8	10,5	8,5	9	11
Wytrzymałość na rozdzielanie w kG/cm ²	37	33	35	36	35	39

(*) mieszanek wulkanizowano w temperaturze 165°C w ciągu 30 minut.

Przykład VIII. Przykład ten wykazuje wpływ rodzaju białego napelnacza na właściwości wulkanizowanych produktów, bez wstępnej termicznej obróbki.

Produkty wulkanizowano w temperaturze 165°C w ciągu 50 minut

Tablica 7

Mieszanka nr	1	2	3	4
Kopolimer	100	100	100	100
Węglan wapniowy	100	100	—	—
Talk	—	—	100	100
Bezwodnik maleinowy	—	—	5	—
Siarka	0,4	3,4	3,4	3,4
Nadtlenek czterochloro-dwu-III-rzęd. butylu	3,4	3,4	3,4	3,4

Mechaniczne właściwości wulkanizatów mieszanek nr	1	2	3	4
Wytrzymałość na rozerwanie w kG/cm ²	60	50	35	50
Wydłużenie przy zerwaniu w %	750	500	530	500
Moduł przy 300 % kG/cm ²	19	35	20	32
Wydłużenie trwałe w %	16	10	(*)	11
Wytrzymałość na rozdzielanie w kG/cm	19	26	19	28

(*) próbka uległa zniszczeniu

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania produktów wulkanizowanych przez termiczno-dynamiczną obróbkę mieszanek składających się z kopolimerów etylenu z alfa — olefinami, aktywnych napelnaczy i ewentualnie czynników zobojętniających kwasowość napelnaczy, oraz z przyspieszaczy wulkanizacji, znamienny tym, że mieszanek zawierającą kopolimer, biały napelnacz mineralny i ewentualnie czynniki zobojętniające kwasowość napelnaczy oraz aktyuator dyspersji w ilości 0,1 — 15 części wagowych na 100 części wagowych napelnacza, stanowiący związek o podwójnym wiązaniu sprzężonym, z podwójnym wiązaniem jednej lub kilku grup — O — C = O poddaje się mechanicznemu uplastycznieniu w temperaturze 200 — 300°C na walcach lub mieszarce zamkniętej a następnie mieszanek oziębia się i po dodaniu czynników wulkanizujących, formuje i wulkanizuje w znany sposób.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że aktyuator stosuje się w postaci jego pochodnej, która przekształca się w aktyuator dyspersji „in situ” podczas uplastyczniania mieszanek.

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego

Zakłady Kartograficzne, Warszawa, zam. 404 nakład 280 egz.