

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51693

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.II.1964 (P 103 737)

Pierwszeństwo: 19.II.1963 Wielka
Brytania

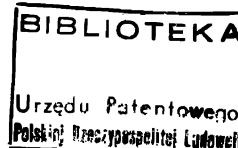
Opublikowano: 15.VIII.1966

Kl. ~~22i, 1~~

MKP ~~C-09-j~~

C09 d, 5/34

UKD



Właściciel patentu: The international Synthetic Rubber Company Limited
Southampton, Hampshire (Wielka Brytania)

Środek uszczelniający

1

Wynalazek dotyczy środków uszczelniających, stosowanych zwłaszcza w budownictwie w postaci kitu, szpachłówki i innych.

Kit stosuje się między innymi do zamocowywania uszczelniania szyb okiennych w ramach. Kit okienny jest mieszaniną lnianego oleju i pławionej kredy. Przechowywany w szczelnie zamkniętych opakowaniach, bez dostępu powietrza, nie ulega on zasadniczo żadnym zmianom. Kit zastosowany do okien jest wystawiony na działanie tlenu z powietrza, przy czym tlen reaguje z olejem lnianym, co powoduje ztwardnienie kitu na twarde szczeliwo, utrzymujące szybę we właściwym położeniu. Pożądane jest, aby kit pozostał wystarczająco miękki i elastyczny tak, żeby powiązanie między nim i szybą oraz między nim i ramą okienną nie było niszczone na skutek rozszerzania się i kurczenia pod wpływem wahań temperatury, lub z powodu drgań konstrukcji. Jednak reakcja oleju lnianego z tlenem idzie tak daleko, że kit staje się kruchy i po pewnym czasie pęka, przez co niszczy się uszczelnienie.

Przedmiotem wynalazku jest ulepszony kit, zachowujący elastyczność przez dłuższy okres czasu przy wystawieniu go na działanie tlenu z powietrza.

Stwierdzono, że do wyrobu szczeliwa o wysokiej jakości można użyć szeregu różnych olejów, jeżeli wprowadzi się do nich polibutadien. Przez odpowiedni dobór oleju i właściwy skład szczeliwa

2

można temu szczeliwu nadać bardzo dobrą odporność na działanie kwasów i alkali oraz właściwą elastyczność, utrzymującą się przy starzeniu szczeliwa. W ten sposób właściwości znanego kitu, opartego na oleju lnianym, mogą być znacznie ulepszone, a ponieważ niektóre oleje są znacznie tańsze od oleju lnianego, przeto szczeliwo według wynalazku może być wytwarzane tanim kosztem.

Zgodnie z wynalazkiem otrzymuje się szczeliwo, zawierające polibutadien rozpuszczony w oleju lub bardzo dobrze rozmieszany z takim olejem, w którym polimer ten jest chociaż częściowo rozpuszczalny, a poza tym szczeliwo to zawiera wypełniacz, zwłaszcza pławioną kredę lub niekiedy glinę.

W skład środka uszczelniającego według wynalazku mogą wchodzić takie oleje, w których polibutadien jest rozpuszczalny. Mogą to być oleje roślinne, jak lniane, sojowe, palmowe, słonecznikowe, krokoszowe, rzepakowe i inne, lub pochodne olejów roślinnych, na przykład odwodniony olej rącznikowy, względnie oleje ze zwierząt morskich, jak tran, olej wielorybi, lub oleje mineralne, zwłaszcza węglowodory parafinowe, naftenowe i aromatyczne, albo mieszaniny tych związków. O przydatności olejów w praktyce decyduje tu ich cena, barwa, lepkość, zawartość części lotnych oraz odporność na działanie kwasów i alkali, a więc wszystkie czynniki, mające wpływ na jakość i cenę szczeliwa.

Polibutadien, użyty zgodnie z wynalazkiem, powinien być rozpuszczalny w oleju lub dawać się z nim bardzo dokładnie wymieszać czy to w obecności wypełniacza, jak na przykład kredy, czy też bez niego. Szczególnie nadaje się tu polibutadien, otrzymany przez polimeryzację butadienu przy użyciu alkilolitu jako katalizatora. Taki polibutadien zawiera około 90% wiązań 1,4 rozdzielonych w przybliżeniu jednakowo na odmiany cis i trans. Jest on zasadniczo nierozgałęziony, nie zawiera żeluz i łatwo rozpuszcza się w olejach.

Kopolimery butadienu z innymi monomerami winylowymi mogą tu być też stosowane, ale ogólnie biorąc pożądane jest, aby udział ich nie był duży, gdyż właściwości polimeru są korzystne z punktu widzenia rozpuszczalności i zachowywania elastyczności przy starzeniu się. Typowymi monomerami, które mogą być użyte w takich kopolimerach są: styren, winylotoluen, dwuwinylobenzen, lub sprzężone dwuolefiny, jak izopren lub chloropreny. Udział polibutadienu w takich kopolimerach powinien ogólnie biorąc przekraczać 70% w stosunku molowym. Korzystnie jest, aby kopolimery miały podobne układy przestrzenne i nie zawierały rozgałęzień łańcucha oraz żeluz, jak to ma miejsce w przypadku homopolimerów.

Najlepiej jest wprowadzić polimer przez rozpuszczanie go w oleju i gdy rozpuszczanie odbywa się w podwyższonej temperaturze może utworzyć się szczególnie korzystny kopolimer przeszczepiony z olejem. Mieszaninę tę miesza się następnie z wypełniaczem, na przykład z pławioną kredą, znanyymi metodami.

Korzyści stosowania polibutadienów — 1,4 są liczne. Stwierdzono na przykład, że środek oparty na polibutadienie — 1,4 wystawiony na działanie tlenu z powietrza, jak to ma miejsce przy użyciu kitu do uszczelniania szyb, zachowuje elastyczność przez dłuższy okres czasu i ma znacznie mniejszą skłonność do kruszenia się i kurczenia, powodującego odstawanie od szkła i drewna pod działaniem wpływów atmosferycznych lub drgań budynku. Dzięki temu kit zawierający polibutadien może być wykorzystywany przez okres znacznie dłuższy niż znane kity.

Olej z dodatkiem polibutadienu ma większą lepkość niż olej bez tego dodatku, toteż kit według wynalazku przed stwardnieniem ma znacznie mniejszą tendencję do rozplływania się pełzania niż znany kit. Poza tym odporność na działanie wody i alkalia jest większa w przypadku kitu zawierającego polibutadien niż w przypadku znanego kitu, sporządzonego na samym oleju lnianym. Przyczyną tego jest prawdopodobnie charakter węglowodorowy wprowadzonego polimeru i to, że nie zawiera on grup ulegających hydrolizie. Dalszą zaletą kitu zawierającego polibutadien jest to, że jest on bardzo wytrzymały, toteż może być używany do zamocowywania szyb w metalowych ramach, do czego znany kit zupełnie się nie nadaje.

Przedmiot wynalazku jest bliżej opisany w poniższych przykładach. W przykładach tych, o ile inaczej nie zaznaczono, podane części są częściami wagowymi.

Przykład I. Przygotowano dwanaście rodzajów szczeliwa, różniących się rodzajem oleju, a mianowicie użyto:

80 części pławionej kredy gatunku Snowcal Superfine 7/ml, produkowanej przez firmę Cement Marketing Board,

5 części polibutadienu gatunku Intene 35 S, będącego polibutadieniem polimeryzowanym przy użyciu alkilolitu jako katalizatora, produkowanego przez firmę International Synthetic Rubber Co. Ltd.

15 części oleju jak podano niżej,
0,2 części kwasu olejowego.

Do próbek od 1 do 6 użyto następujące oleje:

1. olej lniany rafinowany alkalią,
2. olej sojowy rafinowany alkalią,
3. tran rafinowany i odwodniony,
4. ciekła parafina,
5. węglowodór naftenowy,
6. węglowodór aromatyczny.

Do próbek od 7 do 10 użyto kombinacje wyżej wymienionych olejów w stosunku pół na pół:

7. olej lniany z węglowodorem naftenowym,
8. olej sojowy z węglowodorem naftenowym,
9. olej sojowy z węglowodorem aromatycznym,
10. tran z węglowodorem naftenowym.

Do próbki 11 użyto olej lniany i 5 części kredy zastąpiono tlenkiem cynkowym.

Do próbki 12 użyto olej sojowy i 5 części kredy zastąpiono tlenkiem cynkowym.

Tak sporządzone szczeliwo polibutadienowe porównano z czterema próbkami znanego szczeliwa, a mianowicie:

13. znany kit do metalowych ram okiennych,
14. kit kamieniarski, oparty na oleju,
15. szpachlówka do drewna, oparta na kauczuku butylowym,
16. szpachlówka o zawartości 5% kauczuku butylowego.

Wszystkie szesnaście rodzajów szczeliwa poddano serii tych samych badań w identycznych warunkach. Badano następujące właściwości:

- a) Łatwość stosowania.
 - b) Barwa.
 - c) Przyspieszone starzenie się w temperaturze 70°C przez okres jednego tygodnia, przy czym oceniano barwę oraz zachowanie elastyczności. Elastyczność sprawdzono przez nałożenie paska materiału o wymiarach 100 mm × 25 mm × 3,2 mm na blaszkę aluminiową i zginanie blaszki na wałku o średnicy 32 mm, po zestąpieniu się szczeliwa.
 - d) Przyspieszone starzenie się w temperaturze 100°C przez okres jednego tygodnia.
 - e) Odporność na działanie alkali przy zanurzaniu na okres jednego tygodnia w 2-procentowym wodorotlenku sodowym.
 - f) Odporność na działanie kwasu octowego przy zanurzaniu w 1-procentowym roztworze tego kwasu na okres jednego tygodnia.
 - g) Odporność na wpływy atmosferyczne.
- Wyniki tych badań zawarte są w poniższej tabelicy.

Lp.	Łatwość stosowania	Barwa	Starzenie przez tydzień w 70°C		Starzenie przez tydzień w 100°C		Odporność na alkalia 2% NaOH przez tydzień	Odporność na kwas octowy przez tydzień	Odporność na wpływy atmosferyczne. Wygląd po 2 tygodniach
			barwa	elastyczność	barwa	elastyczność			
1.	Olej lniany	naturalna	jasno żółta	naskórek popękany	żółta	naskórek popękany	doskonała	powierzchnia zaatakowana	normalna
2.	Olej sojowy	naturalna	prawie biała	naskórek popękany	jasno żółta	naskórek popękany	doskonała	powierzchnia zaatakowana	powierzchnia bardzo lepka
3.	Tran	naturalna	żółta	jedno małe pęknięcie	pomarańczowa	brak	miękką powierzchnią	powierzchnia zaatakowana	niedostatecznie lepka
4.	Ciepła parafina	naturalna	prawie biała	głębokie pęknięcia	żółta	głębokie pęknięcia	miękką powierzchnią	powierzchnia zaatakowana	normalna
5.	Węglowodór naftenowy	naturalna	prawie biała	naskórek popękany	żółta	głębokie pęknięcia	miękką powierzchnią	powierzchnia zaatakowana	normalna
6.	Węglowodór aromatyczny	brązowa	brązowa	doskonała	brązowa	doskonała	miękką powierzchnią	powierzchnia zaatakowana	normalna
7.	Olej lniany (węglowodór naftenowy)	naturalna	żółta	naskórek popękany	żółta	naskórek popękany	miękką powierzchnią	powierzchnia zaatakowana	niedostatecznie marszczony
8.	Olej sojowy (węglowodór naftenowy)	naturalna	prawie biała	naskórek popękany	żółta	naskórek popękany	miękką powierzchnią	powierzchnia zaatakowana	normalna
9.	Olej sojowy (węglowodór aromatyczny)	naturalna	brązowa	doskonała	żółta	naskórek popękany	miękką powierzchnią	powierzchnia zaatakowana	normalna
10.	Tran (węglowodór naftenowy)	naturalna	prawie biała	doskonała	brązowa	doskonała	miękką powierzchnią	powierzchnia zaatakowana	normalna
11.	Olej lniany (tlenek cynku)	biała	jasno żółta	naskórek popękany	brązowa	naskórek popękany	miękką powierzchnią	powierzchnia zaatakowana	normalna
12.	Olej sojowy (węglowodór naftenowy) tlenek cynku	biała	prawie biała	doskonała	prawie biała	głębokie pęknięcia	miękką powierzchnią	powierzchnia zaatakowana	normalna
13.	Kit do ram metalowych	—	—	brak	—	brak	brak	brak	normalna
14.	Kit kamieniarski na oleju	—	—	brak	—	brak	brak	brak	normalna
15.	Szpachlówka na kauczuku butylowym	—	—	doskonała	—	brak	prawie brak	powierzchnia zaatakowana	normalna
16.	Szpachlówka z 5% kauczuku butylowego	—	—	naskórek popękany	—	brak	miękką powierzchnią	brak	normalna

Wyniki te dowodzą, że szczeliwo zawierające polibutadien jest pod wieloma względami lepsze od szczeliw znanych. Dotyczy to w szczególności odporności na działanie kwasów i alkali, a także zachowania elastyczności przy starzeniu, co dla szczeliwa jest cechą wyjątkowo ważną. Szczeliwo polibutadienowe według próbek 3, 5, 6, 9, 10 i 12 jest bowiem bardzo elastyczne po poddaniu starzeniu w temperaturze 70°C przez okres tygodnia, przy czym próbki 6 i 10 zachowały elastyczność nawet po starzeniu w 100°C przez tydzień. Pomiędzy próbkę numer 3, szczeliwo polibutadienowe, które wykazuje braki w 100°C, ma tylko powierzchniowe pęknięcia, a właściwa masa szczeliwa pozostaje elastyczna i przyczepność do materiału jest dobra. Znanе szczeliwa w tych warunkach zawodzą i uszczelnienie zostaje zniszczone.

Wynika z tego, że wprowadzenie polibutadienu do szczeliwa nadaje mu lepsze właściwości.

Przykład II. 28 części butadienu 1,3, 75 części heksanu i 0,02 części butylolitu wprowadza się do reaktora ciągłego działania o temperaturze 80°C i prowadzi reakcję przez 5 godzin. Po usunięciu heksanu otrzymano 23,5 części polimeru o lepkości istotnej w benzenie przy 20°C równej 1,5. 90 części surowego oleju lnianego wprowadza się do zbiornika z mieszałem i urządzeniem grzejnym. Ogrzewa się olej do 100°C i dodaje do niego 10 części przygotowanego uprzednio polibutadienu. Po dwóch godzinach mieszania w temperaturze 100°C polimer został całkowicie rozpuszczony. 18 części otrzymanego roztworu miesza się z 82 częściami pławionej kredy w mieszalniku łopatkowym, otrzymując materiał, przypominający znany kit przygotowany na oleju lnianym, a mający korzystne właściwości.

Przykład III. Powtórzono przykład II, mieszając 16 części roztworu polimeru z 84 częściami pławionej kredy. Również i to szczeliwo miało dobre właściwości.

Przykład IV. Powtórzono przykład II, mieszając 14 części roztworu polimeru z 86 częściami pławionej kredy. Otrzymano szczeliwo o dobrych właściwościach.

Przykład V. Powtórzono przykład II, ale stosowano 15 części polibutadienu rozpuszczonego w 85 częściach surowego oleju lnianego. Otrzymano produkt o dobrych właściwościach.

Przykład VI. Powtórzono przykład II, ale stosowano 5 części polibutadienu rozpuszczonego w 95 częściach surowego oleju lnianego. Otrzymano produkt o dobrych właściwościach.

Przykład VII. Przygotowano polimer butadienu, jak w przykładzie II, ale z tą różnicą, że

do reaktora wprowadzono 25 części butadienu, 75 części heksanu, 0,05 części dwuwinylobenzenu i 0,02 części butylolitu. Z otrzymanego polimeru przygotowano szczeliwo w sposób podany w przykładzie III. Otrzymane szczeliwo miało korzystne właściwości.

Przykład VIII. W opisany wyżej sposób przygotowano kopolimer z 86 części butadienu i 14 części styrenu, stosując jako katalizator alkilolit. Otrzymany kopolimer wprowadzono do kitu, jak w przykładzie III. Otrzymano szczeliwo o dobrych właściwościach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek uszczelniający, **znamienny tym**, że zawiera polibutadien rozpuszczony lub bardzo dobrze rozmieszany w oleju, w którym ten polimer jest rozpuszczalny przynajmniej częściowo oraz wypełniacz.
2. Środek uszczelniający według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wypełniacz zawiera pławną kredę.
3. Środek uszczelniający według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że do jego wyrobu jako olej stosuje się olej roślinny.
4. Środek uszczelniający według zastrz. 3, **znamienny tym**, że do jego wyrobu jako olej stosuje się olej lniany, olej sojowy, olej palmowy, olej słonecznikowy, olej krokoszowy, olej rzepakowy lub odwodniony olej rącznikowy.
5. Środek uszczelniający według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że do jego wyrobu jako olej stosuje się olej ze zwierząt morskich.
6. Środek uszczelniający według zastrz. 5, **znamienny tym**, że do jego wyrobu jako olej stosuje się tran lub olej wielorybi.
7. Środek uszczelniający według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że do jego wyrobu jako olej stosuje się węgielwodór parafinowy, naftenowy lub aromatyczny.
8. Środek uszczelniający według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że do jego wyrobu stosuje się polibutadien będący homopolimerem.
9. Środek uszczelniający według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że do jego wyrobu stosuje się polibutadien zawierający zasadniczo 90% wiązań 1,4 rozdzielonych w przybliżeniu równo na odmiany cis i trans.
10. Środek uszczelniający według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że do jego wyrobu stosuje się polibutadien przygotowany przez polimeryzację butadienu w obecności litoalkilu jako katalizatora.

