

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51 028

Patent dodatkowy
do patentu: _____

Zgłoszono: 19. IV. 1962 (P 98 728)

Pierwszeństwo: 24. IV. 1961 Włochy

Opublikowano: 21. III. 1966.

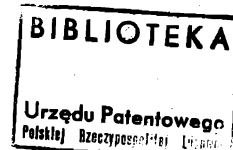
Kl. 30b, 5/07

39 b³, 13/28

MKP C 08 d

13/28

UKD



Współtwórcy wynalazku: Guliano Ballini, Augusto Prolani

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

Sposób wytwarzania wulkanizujących się mieszanek z kopolimerów etylenu z alfa-olefinami

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania mieszanek z kopolimerów etylenu z alfa-olefinami, zwłaszcza etylenu z propylenem i (albo) butenem wulkanizujących się wobec nadtlenuków organicznych.

Wiadomo, że stosowanie substancji pomocniczych, takich jak plastyfikatory, wypełniacze, żywice i tym podobne do nasyconych elastomerów wulkanizujących się wobec nadtlenuków organicznych jest ograniczone wskutek tego, że substancje te wchodzi w reakcję z nadtlenukami organicznymi i działają jako czynniki hamujące reakcję wulkanizacji. Dotyczy to zwłaszcza plastyfikatorów. Wskutek tego plastyfikator, którym jest zwykle nienasycony olej lub ester węglowodorowy, obniża znacznie stopień usieciowania w wyrobach wulkanizowanych nadtlenukiem organicznym.

Stwierdzono, że ciekłe poliestry, otrzymane przez kondensację nienasyconych kwasów dwukarboksylowych z organicznymi związkami, zawierającymi dwie estryfikujące się grupy hydroksylowe, wykazują działanie plastyfikujące w stosunku do kopolimerów etylenu z alfa-olefinami, zwłaszcza kopolimerów etylenu z propylenem lub butenem. Poliestry takie kowulkanizują się kopolimerami i nie wykazują działania hamującego reakcję wulkanizacji.

Ponadto takie nienasycone poliestry stanowią substancje nadające poślizg podczas wytłaczania

2

surowych mieszanek, ułatwiając tym samym znacznie ich przeróbkę.

Sposobem według wynalazku wytwarza się wulkanizujące się mieszaniny przez zmieszanie jednego lub więcej kopolimerów etylenu z alfa-olefinami z nadtlenukiem, z siarką jako składnikiem wulkanizacyjnym, z wypełniaczem i poliestrem otrzymanym przez kondensację co najmniej jednego nienasyconego kwasu dwukarboksylowego z glikolami, przy czym mieszanina taka wulkanizuje się znanymi metodami w temperaturze 130—180°C.

W sposobie według wynalazku stosuje się poliestry kwasu maleinowego, dwuchloromaleinowego, fumarowego, mukonowego, cytrakonowego, meza-konowego, itakonowego lub metylenomalonowego z odpowiednim glikolem takim jak glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol polioksyetylenowy, glikol trójmetylenowy, glikol neopentylenowy, glikol propylenowy lub glikol butylenowy.

Stopień polimeryzacji poliestrów i ich budowa może się zmieniać w szerokich granicach, pod warunkiem, że są one ciekłe w temperaturach obróbki mieszanek. Tak jest na ogół z poliestrami o temperaturze mięknienia poniżej 180°C.

Stosowane poliestry ułatwiają rozproszenie wypełniaczy w mieszanke kopolimeru i wzajemne oddziaływanie między wypełniaczem i kopolimerem, co wpływa na wzmocnienie wulkanizowanych produktów.

Mieszanki oparte na kopolimerach etylenu z propylenem lub z butenem zawierające wypełniacze krzemowe: glinę lub krzemionkę, które jak wiadomo, trudno wulkanizują się wobec organicznych nadtlenków, przy zastosowaniu poliestrów wulkanizują w wysokim stopniu, przy czym wulkanizowane produkty są znacznie wzmocnione.

Zawartość poliestrów w mieszance może być różna i wynosi od 0,5 do 50% wagowych w stosunku do masy kopolimerów korzystnie 2—20% wagowych.

Następujące przykłady wymienione w tablicy wyjaśniają wynalazek. Stosowane w przykładach kopolimery i poliestry mają następującą charakterystykę:

Kopolimery etylenu z propylenem zawierają 45% molowych propylenu i wykazują lepkość Mooney'a MW (1 + 4) w 100°C.

Kopolimery etylenowo-butenowe zawierają 30% molowych butenu.

Poliestrową żywicę A stanowi żywica, wytworzona przez ogrzewanie do temperatury 195—200°C bezwodnika maleinowego w ilości 1 mola z glikolem etylenowym w ilości 2 mole w ciągu 6 godzin, przy czym wodę i nadmiar glikolu oddziela się przez destylację próżniową.

Poliestrową żywicę B stanowi żywica wytworzona przez ogrzewanie bezwodnika maleinowego z glikolem etylenowym do temperatury 200°C w ciągu 8 godzin, przy czym stosunek ilościowy składników wyrażony w molach przed reakcją wynosi 1 : 1.

Stosunek ilościowy składników przed reakcją wyrażony w molach dla dalszych przykładów żywic poliestrowych wynosi 1 : 1.

Poliestrową żywicę C stanowi żywica wytworzona przez ogrzewanie kwasu maleinowego z glikolem trójetylenowym do temperatury 200°C w ciągu 8 godzin.

Poliestrową żywicę D stanowi żywica wytworzona przez ogrzewanie kwasu itakonowego z glikolem etylenowym do temperatury 200°C w ciągu 8 godzin.

Wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu i współczynnik sprężystości oznaczano na próbkach typu C (ASTM D-412), otrzymywanych z płytek o wymiarach 120 × 120 × 2 mm, dynamometrem Amaler'a, przy czym szybkość oderwania się od uchwytu wynosiła 500 mm/minutę.

Odkształcenie trwałe po 200%-owym rozciągnięciu oznaczano na próbkach, mających część użytkową 5 cm., utrzymywanych pod naprężeniem

Przykłady mieszanek od 1 do 16

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Kopolimer etylenowo-propylenowy	100	100	100	100		100	100	100	100		100	100	100	100	100	100
Kopolimer etylenowo-butenowy					100					100						
Sadza HAF	50				50	50				50	50			50		
Sadza MPC		50					50									
Krzemionka (Hisil)			50					50				50				
Gлина (Whitetex)				100					100				100		100	100
Żywica poliestrowa A						5	5	5	5	5						
" " B											10	10	10			
" " C															5	5
" " D																
Siarka	0,3						0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4	,4
α-bis (III-rzęd. butyloperoksy)-p-dwuizopropylobenzen	1,63		2,6	1,63		1,63				1,63			2,6			
Nadtlenek dwukumylu		3,3	3,3			3,3	3,3	3,3		3,3	3,3			3,3	3,3	3,3
Czas wulkanizacji w minutach w temperaturze 165°C	40	30	30	40	40	40	30	30	30	40	30	30	40	30	30	30
Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm ²	189	158	173	44	200	167	169	132	85	198	195	154	75	181	66	74
Wydłużenie przy zerwaniu %	400	707	1200	445	445	340	520	355	355	380	425	375	345	403	440	350
Współczynnik sprężystości przy 300% kG/cm ²	122	37	40	13	111	141	63	104	78	132	124	112	74	118	53	71
Odkształcenie stałe po 200% rozciągnięciu	7	11	28	34	7	8	12	11,5	8	7,5	8	14	10	9,5	9,5	10,5
Lepkość Money M1 (1 + 4) w 100°C	103	100	163	98	110	68	64	149	69	80	65	135	62	73	66	64

w wydłużeniu do 200% w ciągu 1 godziny i mierzonych po 1 minucie odpoczynku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wulkanizujących się mieszanek z kopolimerów etylenu z alfa-olefinami, **znamienny tym**, że miesza się jeden lub kilka kopolimerów etylenu z alfa-olefinami z nad-tlenkiem, siarką jako składnikiem wulkanizującym, wypełniaczem i poliestrem, stanowiącym produkt kondensacji przynajmniej jednego nie-nasyconego kwasu dwukarboksylowego z glikolami, przy czym mieszaninę taką wulkanizuje się znanymi metodami w temperaturze 130—180°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

stosuje się poliestr w ilości 0,5—50% wagowych w stosunku do masy kopolimeru.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako poliestry stosuje się poliestry kwasu maleinowego, dwuchloromaleinowego, fumarowego, mukonowego, cytrakonowego, mezakonowego, itakonowego lub metylenomalonowego z glikolem, zwłaszcza glikolem etylenowym, glikolem dwuetylenowym, glikolem polioksyetylenowym, glikolem trójmetylenowym, glikolem neopentylenowym, glikolem propylenowym lub glikolem butylenowym.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się poliestry, których temperatura mięknienia wynosi poniżej 180°C.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako kopolimer stosuje się kopolimer etylenu z propylenem lub etylenu z butenem.