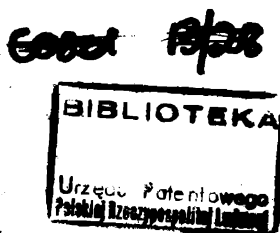


Opublikowano dnia 19 czerwca, 1961 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY *DO6p 1742* *CO82 13/28*

Nr 44491

63 13/28
 Kl. 39 ~~01/01~~
Montecatini — Società Generale per l' Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Sposób wulkanizowania zasadniczo bezpostaciowych, sulfochlorowanych kopolimerów α — olefin

Patent trwa od dnia 13 września 1958 r.

Pierwszeństwo: 18 września 1957 r. (Włochy).

Znany jest sposób wytwarzania elastomerów przez sulfochlorowanie wysokocząsteczkowych polimerów α — olefin i ich kopolimerów z etylenem, jak również sposób wulkanizowania sulfochlorowanych produktów, szczególnie w obecności tlenku ołowiu.

Tym sposobem można otrzymywać szczególnie z kopolimerów etylenowo-propylenowych zawierających 20—80% wagowych etylenu, elastomery o dobrych właściwościach mechanicznych, szczególnie o wysokim wydłużeniu przy zerwaniu i dobrej odbojności.

Stwierdzono, że można otrzymywać z kopolimerów etylenowo-propylenowych elastomery, posiadające nawet lepsze właściwości mechaniczne, jeżeli do mieszaniny wulkanizacyjnej dodaje się małe ilości nadtlenkowego związku organicznego.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wulkanizowania sulfochlorowanych, zasadniczo bezpostaciowych kopolimerów α — olefin przez ogrze-

wanie w prasie, w obecności tlenków metali, przyspieszaczy i stabilizatorów, przy czym do mieszaniny wulkanizacyjnej dodaje się jeden lub kilka nadtlenkowych związków organicznych.

Kopolimerami mogą być kopolimery α — olefin, zawierające 3 — 6 atomów węgla, same ze sobą lub z etylenem.

Korzystnie jest gdy kopolimer jest kopolimerem etylenowo-propylenowym o ciężarze cząsteczkowym 20000—100000, zawierającym 30—70% (molewowych) propyleny, 3 — 10% wagowych chloru i 1 — 2 % wagowych siarki.

Najkorzystniej jest stosować 2 — 10 % związku nadtlenkowego (na wagę kopolimeru). Najbardziej nadającym się związkiem nadtlenkowym jest nadtlenek benzoylu, jakkolwiek mogą być używane również inne związki, takie jak nadbenzoetan trzeciorzęd. butylu.

Wpływ tych dodatków na mechaniczne właściwości elastomerów najlepiej uwidacznia się przez

znaczny wzrost wartości granicznej wytrzymałości na rozciąganie i procentowości wydłużenia przy zerwaniu. Inne właściwości elastomerów pozostają zasadniczo nie zmienione.

Zauważono, że dodanie nadtlenu umożliwia zmniejszenie ilości tlenu metalu w mieszaninie.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek:

Przykład I. Stosuje się etylenowo-propylenowy kopolimer o ciężarze cząsteczkowym 50000, zawierający 55% molowych propylenu, sulfochlorowany do zawartości chloru 7,9% wagowych i zawartości siarki 2% wagowych.

Kopolimer miesza się w temperaturze 30°C przez 20 – 25 minut, w mieszalniku walcowym z tlenkiem ołowiu, merkaptobenzotiazolem (MBT), staybelitem (uwodorniona żywica naturalna) i nadtlenkiem benzoilu.

Wytwarza się następujące mieszaniny (części wagowe):

Mieszana Nr	Sulfochlorowany kopolimer	PbO	MBT	Staybelit	Nadtlenek benzoilu
1	100	40	3	2,5	—
2	100	40	3	2,5	2
3	100	40	3	2,5	4
4	100	40	3	2,5	6

Następnie mieszaniny wulkanizuje się w prasie, w temperaturze 160° C, w ciągu 30 minut.

Próbki z wulkanizowanego produktu przygotowuje się według ASTM 412-51 (Amerykańskie Towarzystwo Badania Materiałów) i używa się je do prób na rozciąganie, prowadzonych z szybkością rozsuwania uchwytów 50 mm/min.

Otrzymane wyniki przedstawia następująca tablica, a wyjaśnia fig. 1 załączonego rysunku, który przedstawia krzywą naprężenia – wydłużenia.

Mieszana Nr	Graniczna wytrzymałość na rozciąganie	Wydłużenie przy zerwaniu %	Współczynnik przy 100% wydłużenia kg/cm ²
1	168	400	40
2	276	545	36
3	305	590	34
4	305	620	32

Przykład II. Stosując sulfochlorowany etylenowo-propylenowy kopolimer o ciężarze cząsteczkowym 90000 i zawartości 47% molowych propylenu, 4,07% wagowych chloru i 1,23% siar-

ki przygotowuje się mieszaniny jak w poprzednim przykładzie.

Mieszana Nr	Kopolimer sulfochlorowany	PbO	MBT	Staybelit	Nadtlenek benzoilu
5	100	40	3	2,5	—
6	100	20	3	2,5	2

Mieszaniny wulkanizuje się jak w przykładzie I.

Próby na rozciąganie przeprowadzone na wulkanizowanych produktach dają wyniki, umieszczone na następnej tablicy i wyjaśnione na fig. 2 załączonego rysunku.

Mieszana Nr	Graniczna wytrzymałość na rozciąganie	Wydłużenie przy zerwaniu %	Współczynnik przy 100% wydłużenia kg/cm ²
5	218	550	28
6	315	710	22

Widoczne jest, że dodawanie nadtlenu pozwala na zmniejszenie ilości użytego tlenu ołowiu; w nieobecności nadtlenu mieszanina zawierająca tylko 20 części PbO, tak jak mieszanina Nr 6, daje pęcherzykowaty produkt wulkanizowany.

Przykład III. Zwiększenie zawartości przyspieszacza w mieszaninach, przy pozostawieniu tej samej zawartości innych składników wywołuje w pewnej mierze korzystny wpływ na wytrzymałość na rozciąganie wulkanizowanego produktu.

Stosuje się sulfochlorowany etylenowo-propylenowy kopolimer, o ciężarze cząsteczkowym 60000, zawierający 48% molowych propylenu, 5,4% wagowych chloru i 1,12% siarki.

Mieszaniny zawierające zwiększone ilości merkaptobenzotiazolu przygotowuje się, jak opisano powyżej:

Mieszana Nr	Kopolimer sulfochlorowany	PbO	MBT	Staybelit	Nadtlenek benzoilu
7	100	40	0,5	2,5	3
8	100	40	1,0	2,5	3
9	100	40	3	2,5	3
10	100	40	5	2,5	3

Wulkanizację prowadzi się jak w przykładzie I.

Próby na rozciąganie prowadzi się jak opisano wyżej i dają one następujące wyniki:

Mieszani- na Nr	Graniczna wytrzyma- łość na rozciąganie	Wydłuże- nie przy zerwaniu %	Współ- czynnik przy 100% wydłuże- nia kg/cm ²
7	71	556	18
8	194	630	20
9	286	615	24
10	286	575	33

Fig. 3 na załączonym rysunku przedstawia krzywe naprężenia — wydłużenia.

Przykład IV. Stosując sulfochlorowany kopolimer z przykładu III, przygotowuje się następujące mieszaniny:

Nadtlenek benzoilu można zastąpić innymi związkami, na przykład nadbenzoesanami takimi jak nadbenzoesan trzeciorzędowego butylu.

Mieszani- na Nr	Kopolimer sulfochloro- wany	PbO	MBT	Staybelit	Nadtlenek benzoilu
11	100	40	2	2,5	—
12	100	40	2	2,5	2

które wulkanizuje się jak opisano powyżej.

Próby na rozciąganie wulkanizowanych produktów dają wyniki, przedstawione na następującej tablicy i wyjaśnione na fig. 4 załączonego rysunku.

Mieszani- na Nr	Graniczna wytrzymałość na rozciąganie kg/cm ²	Wydłuże- nie przy zerwaniu %	Współ- czynnik przy 100% wydłuże- nia kg/cm ²
11	166	270	24
12	248	535	26

Przykład V. Można wprowadzać różne zmiany w mieszaninach, na przykład przez użycie różnych rodzajów przyspieszaczy. Otrzymuje się podobne wyniki.

Stosuje się sulfochlorowany etylenowo-propylenowy kopolimer, o ciężarze cząsteczkowym 41 000, zawierający 52% molowych propylenu, 6,02% wagowych chloru i 1,43% siarki.

Następujące mieszaniny przygotowuje się używając jako przyspieszacza dwusiarczku dwu-2-benzotiazylu (MBTS) zamiast merkaptobenzotiazolu.

Mieszani- na Nr	Kopolimer sulfochloro- wany	PbO	MBT	Staybelit	Nadtlenek
13	100	40	2	2,5	—
14	100	40	2	2,5	2

Mieszaniny wulkanizuje się jak opisano w przykładzie I i wulkanizowane produkty poddaje się zwykłym próbom na rozciąganie. Otrzymane wyniki przedstawia następująca tablica i wyjaśnia fig. 5 załączonego rysunku.

Mieszani- na Nr	Graniczna wytrzymałość na rozciąganie kg/cm ²	Wydłuże- nie przy zerwaniu %	Współ- czynnik przy 100% wydłuże- nia kg/cm ²
13	130	480	26
14	286	665	19

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wulkanizowania zasadniczo bezpościowych sulfochlorowanych kopolimerów α — olefin, przez ogrzewanie w prasie w obecności tlenków metali, przyspieszaczy i stabilizatorów, znamienny tym, że do wulkanizowanej mieszaniny dodaje się jeden lub kilka nadtlenków związków organicznych.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się kopolimer etylenowo-propylenowy, o ciężarze cząsteczkowym 20.000—100.000, zawierający 30—70% (molowych) propylenu, 3—10% wagowych chloru i 1—2% wagowych siarki.
3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że stosuje się 2—10% (w stosunku do wagi kopolimeru) związku nadtlenkowego.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że jako związek nadtlenkowy stosuje się nadtlenek benzoilu.
5. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że jako związek nadtlenkowy stosuje się nadbenzoesan trzeciorzęd. butylu.

Montecatini—Società Generale
per l'Industria Mineraria
e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy

Fig. 1

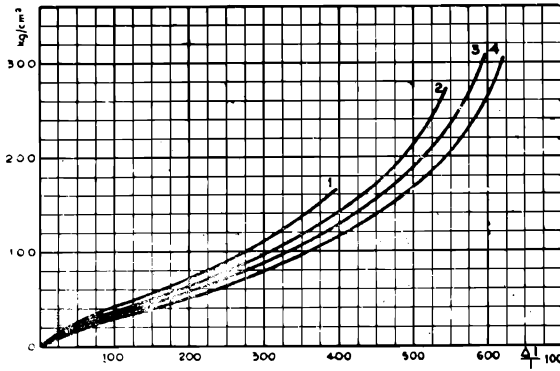


Fig. 3

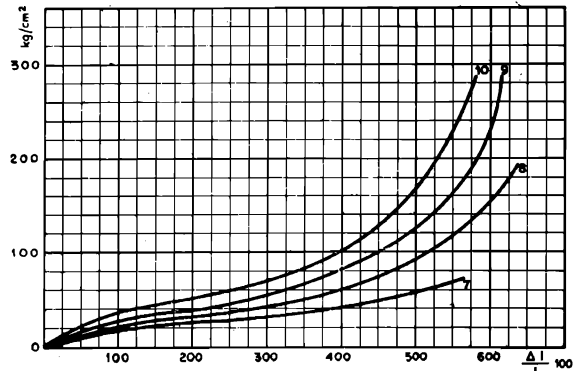


Fig. 2

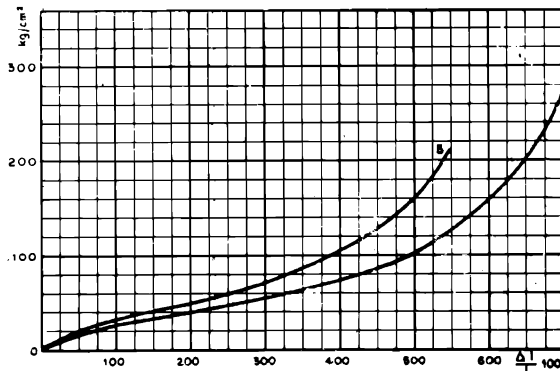


Fig. 4

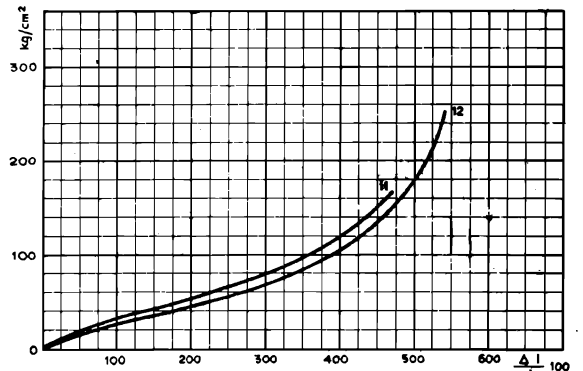


Fig. 5

