

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

70 939

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.04.71 (P. 147465)

Pierwszeństwo: 16.04.70 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.73

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1976

MKP C08f 27/00

Int. Cl². C08F 8/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Snam Progetti S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania zmodyfikowanych polimerów olefinowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zmodyfikowanych polimerów olefinowych. Wynalazek ten dotyczy zwłaszcza sposobu wytwarzania nowych polimerów olefinowych otrzymywanych na drodze reakcji polimerów olefinowych zawierających wiązania podwójne ze związkami dienofilowymi zawierającymi charakterystyczne grupy funkcyjne.

Znane są elastomery zawierające pewną liczbę wiązań nienasyconych i wulkanizowane według znanych sposobów z zastosowaniem siarki i przyspieszaczy, które powodują szybkie starzenie produktu końcowego związane z pogorszeniem właściwości makrocząsteczki. Ponadto obecność mostków dwu- i wielosiarczkowych powoduje rozszczepienie łańcuchów bocznych, dzięki czemu uzyskuje się wewnętrzne przegrupowania cząstecek i w konsekwencji zmianę charakterystyki fizycznej i fizykochemicznej.

Sposób wytwarzania zmodyfikowanych polimerów olefinowych według wynalazku polega na reakcji Dielsa-Adlera pomiędzy polimerami olefinowymi posiadającymi sprzężone wiązania podwójne oraz związkami dienofilowymi wprowadzającymi do makrocząsteczki charakterystyczne, polarne grupy funkcyjne, zasadniczo nie występujące w wyjściowych łańcuchach poliolefinowych.

W szczególności sposób według wynalazku dotyczy wytwarzania polimerów olefinowych zawierających w łańcuchu polimeru jedną z grup o wzorze 1 lub 2, w których R_1 i R_2 oznaczają różne podstawniki, przy czym jeden z nich stanowi zawsze atom wodoru, zaś drugi jest rodnikiem alkadienylowym o wzorze 3 lub 4 lub rodnikiem alkenylowym o wzorze 5, w którym wiązanie podwójne sprzężone jest z wiązaniem podwójnym w pierścieniu. Symbol R oznacza rodnik alkilowy, zaś symbole R^I , R^{II} i R^{III} oznaczają atom wodoru, lub rodnik alkilowy lub aryłowy. Różny od atomu wodoru podstawnik R_1 lub R_2 ma ewentualnie ogólny wzór 6, w którym n oznacza liczbę 0-5, natomiast symbol B oznacza rodnik cyklodienylowy o wzorze 7, 8, 9 i 10, w których R^I , R^{II} , R^{III} i R^{IV} mają wyżej podane znaczenie.

Ewentualnie w sposobie według wynalazku stosuje się polimery olefinowe posiadające w łańcuchu polimeru jedną z grup o wzorze 11 lub 12, w których R^I , R^{II} , R^{III} i R^{IV} oznaczają atom wodoru, rodnik alkilowy lub aryłowy, lub rodnik dwuwartościowy zdolny do utworzenia skondensowanego pierścienia.

Nie ograniczając zakresu wynalazku w sposobie wytwarzania zmodyfikowanych polimerów olefinowych korzystnie stosuje się terpolimery, będące przedmiotem wynalazków chronionych włoskimi patentami nr nr 843 706 i 851 691 oraz włoskimi zgłoszeniami patentowymi nr nr 19653 A/70 i 19657 A/70. Polimery te oparte są na monomerach, takich jak 2-norbornen-5-yl-4' /lub 5' /-2' /lub 3' /-metylo/-cyklopentadienylometan o wzorze 13, dehydrodewcyklopentadien o wzorze 14, 2-/2', 4'-dwumetylopentadien-1', 3'-yl-/-norbornen-5 o wzorze 15, 2,3-dwumetylenonornorbornen-5 o wzorze 16, 2-propenylonornorbornadien-2,5 o wzorze 17.

Zmodyfikowane polimery olefinowe są tanie. Otrzymuje się je w wyniku reakcji Dielsa-Adlera pomiędzy omawianymi polimerami olefinowymi i odpowiednimi związkami dienofilowymi, wprowadzając do makrocząsteczki charakterystyczne grupy polarne.

Związkami dienofilowymi, które korzystnie stosuje się w sposobie według wynalazku, są pochodne etylenu lub acetyleny podstawione jedną lub wieloma grupami przyciągającymi elektrony, takie jak związki o wzorach 18, 19 lub 20, w których X^I , X^{II} , X^{III} i X^{IV} oznaczają atom wodoru lub grupę $-COOH$, $-COOR^O$, $-CN$, $-CHO$, $-CONH_2$, $-SO_3H$, $-CH_2Cl$, przy czym symbol R^O oznacza rodnik alkilowy lub aryłowy, z tym, że wszystkie grupy nie mogą być jednocześnie atomami wodoru. W przypadku wiązania podwójnego między dwoma atomami węgla, podstawniki w położeniu cis ewentualnie zastępuje rodnik dwuwartościowy zdolny do wytworzenia pierścienia.

Nie ograniczając zakresu wynalazku jako odpowiednie związki dienofilowe stosuje się związki o wzorach 21-27.

Obecność grup polarnych w związkach dienofilowych, które to grupy są wprowadzane do wyjściowej makrocząsteczki, powoduje dużą aktywność chemiczną tych związków, co umożliwia prowadzenie reakcji w bardzo łagodnych warunkach. Zgodnie z wynalazkiem reakcję prowadzi się w temperaturze $0^\circ C$ - $150^\circ C$, korzystnie w temperaturze 15 - $90^\circ C$, w węglowodorowych roztworach polimeru olefinowego o stężeniu polimeru 0,1-5% wagowych. Czas reakcji zależy od aktywności związku dienofilowego oraz od temperatury reakcji i wynosi on od 2-50 godzin.

Mieszanki otrzymywane z omawianych polimerów olefinowych, wulkanizuje się z zastosowaniem środków sieciujących nie zawierających siarki.

Tak otrzymany produkt, jako wyjściowy zmodyfikowany polimer olefinowy, stosuje się zwłaszcza do otrzymywania kauczuku syntetycznego. Przez nadanie takim polimerom nowych możliwości reagowania, zwiększonej przyczepności i zdolności oddziaływać wzajemnych uzyskują one takie własności techniczne, które powodują, że wytworzone z nich wyroby charakteryzują się dobrymi właściwościami, takimi jak duża wytrzymałość mechaniczna, wysoka odporność na ścieranie oraz zmniejszone trwałe odkształcenie.

Poniższe testy ilustrują własności polimeru wytwarzanego sposobem według wynalazku.

Test I. Terpolimer etylenowo-propylenowo-dehydrodewcyklopentadienowy zawierający 3% trienu, otrzymany zgodnie z włoskim opisem patentowym nr 843 706, zmodyfikowano z zastosowaniem bezwodnika maleinowego. Zmodyfikowany polimer użyto następnie do sporządzenia w otwartym mieszalniku czterech mieszanek o składzie podanym w tablicy 1. Mieszanki podano następnie sieciowaniu w prasie w temperaturze $153^\circ C$, z zastosowaniem różnych czasów prasowania. Własności (przy rozciąganiu) uzyskanych produktów przedstawiono w tablicy 2. Pomiarów dokonywano na dynamometrze Instram przy szybkości wyciągania 200 mm/minutę zgodnie z normą ASTM D 417 przy zastosowaniu sztancy C według DIN.

Test II. Terpolimer etylenowo-propylenowo-dehydrodewcyklopentadienowy o zawartości 5,3% trienu i η równym 2,26 dl/g, otrzymany zgodnie z włoskim opisem patentowym nr 843 706 i zmodyfikowany dodatkiem bezwodnika maleinowego, wykorzystano do sporządzenia w otwartym mieszalniku czterech mieszanek o składzie podanym w tablicy 1. Wulkanizację mieszanek przeprowadzono w prasie w temperaturze $153^\circ C$, z zastosowaniem różnych czasów prasowania. Własności uzyskanego produktu (przy rozciąganiu) przedstawiono w tablicy 3.

Test III. Terpolimer zawierający etylen, propylen i metylocyklopentadienylonornorbornenylometan, o zawartości 4% trienu, charakteryzujący się graniczną liczbą lepkościową η równą 1,59 dl/g i otrzymany zgodnie z włoskim opisem patentowym nr 851 691, poddano modyfikacji przez dodanie bezwodnika maleinowego. Zmodyfikowany polimer wykorzystano do sporządzenia w otwartym mieszalniku czterech mieszanek o składzie podanym w tablicy 1. Mieszanki te poddano sieciowaniu w prasie w temperaturze $153^\circ C$, z zastosowaniem różnych czasów prasowania, a następnie badano je za pomocą dynamometru Instram przy szybkości wyciągania 200 mm/minutę. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 4.

Test IV. Przeprowadzono szereg testów przyczepności do folii aluminiowej dla podanych niżej polimerów, stosując:

A/ terpolimer etylenowo-propylenowo-dehydrodewcyklopentadienowy o zawartości 3% trienu i η równym 3,2 dl/g, otrzymany zgodnie z włoskim opisem patentowym nr 843 706,

B/ terpolimer etylenowo-propylinowo-dehydrodwucyklopentadienowy zmodyfikowany bezwodnikiem maleinowym w opisany wyżej sposób,

C/ terpolimer etylenowo-propylenowo-dehydrodwucyklopentadienowy o zawartości 5,3% trienu i η równym 2,26 dl/g, zmodyfikowany w sposób opisany powyżej,

D/ terpolimer zawierający obok etylenu i propylenu również metylocyklopentadienylonorborennylometan, o zawartości 4% trienu i η równym 1,2 dl/g, otrzymany zgodnie z włoskim patentem nr 851 691 i modyfikowany bezwodnikiem maleinowym.

Polimery prasuje się w czasie 20 minut w temperaturze 145°C w prasie o nacisku 60 kg/cm^2 między dwoma arkuszami aluminium o grubości 0,1 mm. Średnie napężenie niezbędne do rozdzielania arkuszy określa się za pomocą dynamometru Instram przy szybkości wyciągania 50 mm/minutę. Wyniki przedstawiono w tablicy 5.

Sposób według wynalazku wyjaśniają szczegółowo niżej podane przykłady, nie ograniczające zakresu wynalazku.

Przykład I. 11 g terpolimeru, zawierającego 55% wagowych etylenu, 42% propylenu i 3% dehydro-izodwucyklopentadienu i charakteryzującego się w toluenie, w temperaturze 30°C graniczną liczbą lepkościową wynoszącą 3,35 dl/g, otrzymanego zgodnie z włoskim patentem nr 843 706, rozpuszcza się w 1,5 l toluenu i dodaje 5 g bezwodnika maleinowego. Następnie roztwór miesza się mechanicznie w ciągu 8 godzin w temperaturze pokojowej, po czym polimer koaguluje się przez wylanie mieszaniny reakcyjnej do nadmiaru mieszaniny alkohol metylowy – aceton w stosunku 1 : 1. Polimer oczyszcza się przez czterokrotne kolejne rozpuszczanie i koagulację z n-heksanem, a następnie suszy pod ciśnieniem w temperaturze 50°C . Ciężar uzyskanego produktu, posiadającego charakter niewulkanizowanej gumy, odpowiada ilościowej wydajności względem wyjściowego polimeru. Produkt wykazywał lepkość wewnętrzną η , tylko nieznacznie różniącą się od wartości dla wyjściowego polimeru (2,26 dl/g) i przy badaniu spektralnym w nadfiolecie stwierdzono całkowity zanik pasma absorpcyjnego przy długości fali 236 m μ , odpowiadającego obecności sprzężonego układu wiązań podwójnych w dehydro-izodwucyklopentadienie. Jednocześnie widmo zmodyfikowanego terpolimeru w podczerwieni wykazało bardzo silną absorpcję, typową dla ugrupowania $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$, przy 1785 cm^{-1} (bardzo intensywne pasmo) i przy 1864 cm^{-1} .

Przykład II. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I stosując 20 g terpolimeru, zawierającego 55% wagowych etylenu, 40% propylenu oraz 5% dehydro-izodwucyklopentadienu i charakteryzującego się wartością η wynoszącą 1,9 dl/g. Polimer rozpuszcza się w 2 l toluenu i dodaje 10 g bezwodnika maleinowego. Zawiesinę reakcyjną miesza się mechanicznie w ciągu 6 godzin w temperaturze 50°C , a następnie wydziela polimer powyższym sposobem. Otrzymany zmodyfikowany polimer nie zmienił granicznej liczby lepkościowej, natomiast badania spektralne wykazały całkowity zanik absorpcji przy długości fali 236 m μ i pojawienie się silnego pasma przy 1785 cm^{-1} i słabszego przy 1864 cm^{-1} .

Przykład III. 12 g terpolimeru zawierającego 60% etylenu, 34% propylenu i 6% metylocyklopentadienylonorborennylometanu, otrzymanego zgodnie z włoskim patentem nr 851 691 i charakteryzującego się wartością η równą 2,1 dl/g, rozpuszcza się w 700 cm^3 n-heptanu i dodaje 15 cm^3 akrylonitrylu. Roztwór miesza się mechanicznie w ciągu 24 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie wydziela polimer sposobem opisanym w przykładzie I. W ten sposób otrzymuje się polimer o własnościach elastomeru i o wartości η równej 2,7 dl/g. Badania spektroskopowe polimeru wykazały absorpcję jeszcze przy długości fali 252 m, związaną z obecnością sprzężonego układu wiązań podwójnych w wyjściowym polimerze. Przez porównanie intensywności zarejestrowanego pasma dla zmodyfikowanego polimeru z intensywnością pasma dla polimeru wyjściowego obliczono, że 48% sprzężonych wiązań podwójnych metylocyklopentadienylonorborennylometanu przereagowało z użytym związkiem dienofilowym. Widmo w podczerwieni zmodyfikowanego polimeru w cienkiej warstwie roztworu w CS_2 wykazało obecność pasma przy 2230 cm^{-1} , związanego z drganiami rozciągającymi wiązania $\text{C} = \text{N}$.

Przykład IV. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie III stosując analogiczny terpolimer o zawartości 45% wagowych metylocyklopentadienylonorborennylometanu. Polimer ten rozpuszcza się w 700 cm^3 n-heptanu i dodaje 15 cm^3 akroleiny. Po 24 godzinach prowadzenia reakcji w temperaturze pokojowej, zmodyfikowany polimer koaguluje się i oczyszcza przez wielokrotne rozpuszczanie postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I. Po wysuszeniu otrzymuje się elastomer o takim samym ciężarze cząsteczkowym jak wyjściowy polimer, lecz intensywność pasma absorpcyjnego w nadfiolecie przy 252 m μ została znacznie zmniejszona. Obliczono, analogicznie jak w przykładzie III, że przereagowało 83% sprzężonych wiązań podwójnych termonomeru. Widmo w podczerwieni dla próbki zmodyfikowanego polimeru wykazuje obecność silnego pasma absorpcyjnego przy 1720 cm^{-1} ($\text{C} = \text{C}$), związanego z grupą karbonylową reagenta dienofilowego.

Przykład V. Stosuje się terpolimer zawierający 60% wagowych etylenu, 37% propylenu i 30% 2,3-dwumetylenonorborenu-5 otrzymany sposobem opisanym we włoskim zgłoszeniu patentowym nr 19657 A/70 i posiadający wartość η równą 1,6 dl/g. Reakcję Dielsa-Adlera między tym polimerem i ketonem metylowowinylowym przeprowadza się w roztworze toluenowym (1,5 l na 11 g polimeru) w temperaturze 50°C w czasie 6 godzin. Elastomer wydziela się postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I. Po wydzieleniu elastomer ma wartość η równą 1,75 dl/g i przy badaniach spektroskopowych w nadfiolecie stwierdzono niemal całkowity zanik absorpcji przy 227 m μ , typowej dla sprzężonego układu dwumetylenowego w zastosowanym terpolimerze. W widmie w podczerwieni stwierdzono obecność pasma absorpcyjnego przy 1718 cm⁻¹, typowego dla grupy karbonylowej w nasyconych ketonach.

Przykład VI. Do kondensacji Dielsa-Adlera z III-rzędowym-butylochinonem użyto terpolimer zawierający obok etylenu i propylenu 11% wagowych 2,4'-dwumetylopentadienylo-1',3'-norborenu-5, otrzymany zgodnie z włoskim zgłoszeniem patentowym nr 19653 A/70. Reakcję prowadzi się w ciągu 15 godzin w temperaturze 70°C. Wydzielony polimer wykazywał nadal własności elastomeru i przy badaniu spektroskopowym w nadfiolecie stwierdzono całkowity zanik absorpcji promieniowania przy długości fali 234 m μ , typowej dla termonomeru użytego polimeru. Jednocześnie w widmie w podczerwieni dla wydzielonego produktu stwierdzono istnienie bardzo silnego pasma przy 1667 cm⁻¹, typowego dla sprzężonych grup karbonylowych.

Przykład VII. 11 g terpolimeru otrzymanego w przykładzie IV rozpuszcza się w 1,5 l toluenu i dodaje 10 cm³ propionianu etylu (ester etylowy kwasu propargilowego) w celu przeprowadzenia reakcji Dielsa-Adlera między układem dienowym makrocząsteczek i dienofilowym związkiem acetylenowym. Po 8 godzinach reakcji prowadzonej w temperaturze 60°C wydzielono zmodyfikowany polimer, który przy badaniu spektralnym w nadfiolecie wykazywał zanik absorpcji przy długości fali 232 m μ , charakterystycznej dla sprzężonego układu wiązań podwójnych w wyjściowym terpolimerze. W widmie w podczerwieni stwierdzono natomiast obecność pasma absorpcyjnego typowego dla nienasyconych estrów przy 1712 cm⁻¹, co wskazuje na obecność grup estrowych.

Przykład VIII. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie VII stosując jako związek dienofilowy (użyty w nadmiarze) handlowy odczynnik Celogen-AZ (azodwukarboksyamid). Reakcję prowadzi się w toluenie w ciągu 24 godzin w temperaturze 90°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zmodyfikowanych polimerów olefinowych, zawierających w cząsteczce pierścień endometylenowy lub pierścień cykloalfatyczny, prosty łańcuch węglowodorowy i charakterystyczne grupy polarne, zwłaszcza takie jak -COOH, -COOR^o, -CN, -CHO, -CONH₂, -SO₃H, CH₂Cl, w których symbol R^o oznacza rodnik alkilowy lub aryłowy, a grupy polarne korzystnie połączone są z pierścieniami i znajdują się w położeniu cis względem węglowodorowego łańcucha, z n a m i e n n y t y m, że polimer zawierający sprzężone wiązania podwójne poddaje się reakcji ze związkiem dienofilowym w roztworze węglowodorowym w temperaturze 0-150°C, przy czym związek dienofilowy jest związkiem o ogólnym wzorze 18, 19 lub 20, w których X^I, X^{II}, X^{III} i X^{IV} oznaczają atom wodoru, grupę COOH, COOR^o, CN, CHO, CONH₂, SO₃H i CH₂Cl, a symbol R^o oznacza rodnik alkilowy lub aryłowy, jednakże wszystkie podstawniki X^I, X^{II}, X^{III} i X^{IV} nie oznaczają jednocześnie atomu wodoru i w przypadku podwójnego wiązania między atomami węgla podstawniki w położeniu cis ewentualnie zastępuje dwuwartościowy rodnik zdolny do wytwarzania pierścienia.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się polimer olefinowy zawierający w łańcuchu polimeru jedną z grup o wzorze 1 lub 2, w których R₁ i R₂ oznaczają podstawniki różniące się między sobą, przy czym jeden z nich stanowi zawsze atom wodoru, zaś drugi posiada układ sprzężonych wiązań podwójnych lub wiązanie podwójne sprzężone z wiązaniem podwójnym w pierścieniu.

3. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się polimer olefinowy zawierający w łańcuchu polimeru jedną z grup o wzorze 1 lub 2, w którym różny od atomu wodoru podstawnik R₁ lub R₂ oznacza rodnik alkadienyłowy, taki jak rodnik o wzorze 3 lub 4, albo rodnik alkenyłowy o wzorze 5, w którym wiązanie podwójne sprzężone jest z wiązaniem podwójnym w pierścieniu, przy czym R oznacza rodnik alkilowy, zaś R^I, R^{II} i R^{III} oznaczają rodniki alkilowe lub aryłowe, albo atomy wodoru.

4. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się polimer olefinowy zawierający w łańcuchu polimeru jedną z grup o wzorze 1 lub 2, w którym różny od atomu wodoru podstawnik R₁ lub R₂ ma wzór 6, w którym n oznacza liczbę 0-5, zaś B oznacza rodnik cyklodienyłowy o wzorze 7, 8, 9 i 10, w którym R^I, R^{II}, R^{III} i R^{IV} oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe albo aryłowe.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się polimer olefinowy zawierający sprzężone wiązania podwójne, taki jak polimer zawierający w łańcuchu polimeru jedną z grup o wzorze 11 lub 12,

w których R^I, R^{II}, R^{III} i R^{IV} oznaczają ewentualnie atomy wodoru, rodniki alkilowe lub aryłowe, bądź też jedna lub pary grupy oznaczają rodniki dwuwartościowe zdolne do wytworzenia pierścienia.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję najkorzystniej prowadzi się w temperaturze od 15°C-80°C.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w roztworze węglowodorowym o stężeniu polimeru wynoszącym 0,1-5% wagowych.

8. Sposób według zastrz. 7, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się rozpuszczalnik węglowodorowy, taki jak węglowodór alifatyczny, aromatyczny i cykloalifatyczny.

Tablica I

	I	II	III	IV
Polimer	100	100	100	100
Wysokoaktywna sadza piecowa	50	50	50	50
Tlenek cynku	—	5	—	—
Dwuetylodwutiokarbaminian cynku	—	0,5	—	—
NaOH	—	0,5	0,5	—
Sześciometylenoczteroamina	—	—	1	—
Glikol etylenowy	—	—	—	5

Tablica II

Własności	I		II		III		IV		IV	
	180 min.	30 min.	90 min.	180 min.	30 min.	90 min.	180 min.	30 min.	90 min.	180 min.
Napięcie dające wydłużenie 100% (Kg/cm ²)	13,5	24,5	26,5	29,5	23,0	25,0	25,0	27,0	32,0	33,5
Napięcie dające wydłużenie 200% (Kg/cm ²)	15,5	49,0	53,5	63,0	45,0	49,5	48,0	38,5	50,5	56,0
Napięcie dające wydłużenie 300% (Kg/cm ²)	15,5	76,0	83,0	—	69,5	75,5	75,5	—	66,0	75,0
Wytrzymałość na ściskanie (Kg/cm ²)	15	96,5	28,5	84,0	88,0	82,0	93,0	43,0	67,0	75,5
Odporność na ścieranie %	270	415	375	275	390	345	410	280	330	325
Trwałe odkształcenie %	7	13	13	8	11	13	13	13	13	13

Tablica III

Własności	I		II		III		IV		IV	
	180 min.	30 min.	90 min.	180 min.	30 min.	90 min.	180 min.	30 min.	90 min.	180 min.
Napięcie dające wydłużenie 100% (Kg/cm ²)	17,5	32,5	28,0	41,0	38,0	40,5	44,0	17,5	25,5	23,0
Napięcie dające wydłużenie 200% (Kg/cm ²)	23,0	68,0	90,0	100,0	73,5	87,5	89,0	31,0	44,3	49,0
Napięcie dające wydłużenie 300% (Kg/cm ²)	—	99,0	—	—	109,0	134,0	—	44,5	63,5	81,5
Wytrzymałość na ściskanie (Kg/cm ²)	23,0	104,0	128,0	132,0	118,0	146,0	137,0	46,0	68,0	93,0
Odporność na ścieranie %	240	335	280	255	335	335	285	330	335	343
Trwałe odkształcenie %	17	8	4	4	6	5	4	13	8	8

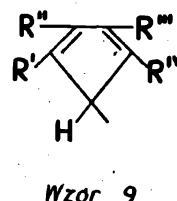
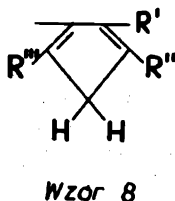
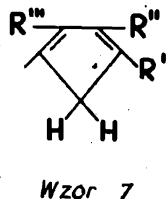
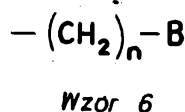
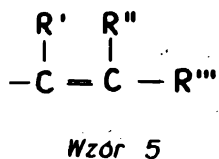
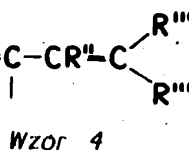
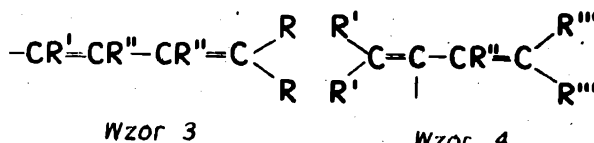
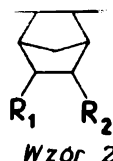
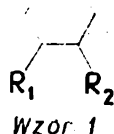
Tablica IV

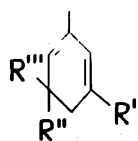
Własności	I			II			III			IV		
	30 min.	90 min.	180 min.	30 min.	90 min.	180 min.	30 min.	90 min.	180 min.	30 min.	90 min.	180 min.
Napężenie dające wydłużenie 100% (Kg/cm ²)	15,5	19,5	19,0	32,0	35,0	45,0	39,0	39,5	48,5	20,0	21,0	23,0
Napężenie dające wydłużenie 200% (Kg/cm ²)	21,0	24,0	26,0	59,0	75,5	107,5	107,5	122,0	141,0	37,0	42,0	52,5
Napężenie dające wydłużenie 300% (Kg/cm ²)	22,5	—	—	—	119,0	178,0	—	—	—	60,0	72,0	96,0
Wytrzymałość na ściskanie (Kg/cm ²)	23,0	24,0	27,0	59,5	130,0	179,0	183,5	184	193,0	76,5	92,5	130,0
Odporność na ścieranie %	310	220	235	225	335	300	285	255	240	415	395	385
Trwałe odkształcenie %	45	19	14	6	13	8	8	6	4	27	23	17

Tablica V

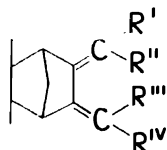
Test przyczepności polimeru do metalu (na płytach aluminiowych – w prasie
o ciśnieniu 60 kg/cm², temperatura 145°C, czas 20 min.)

	EBN	A (DHDCP)	B (DHDCP+AM)	C (DHDCP+AM)	D (DA 30+AM)	D (DA 30)
Napężenie rozrywające (kg/cm)	0,483	0,333	0,566	1,00	0,60	0,15

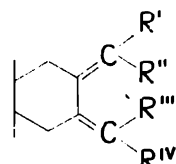




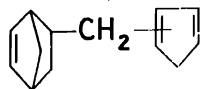
Wzór 10



Wzór 11



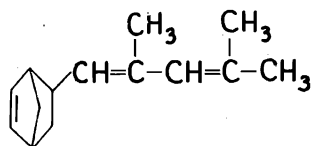
Wzór 12



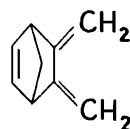
Wzór 13



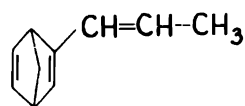
Wzór 14



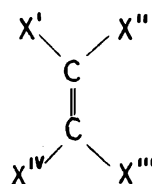
Wzór 15



Wzór 16



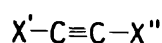
Wzór 17



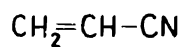
Wzór 18



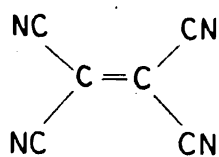
Wzór 19



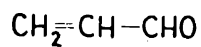
Wzór 20



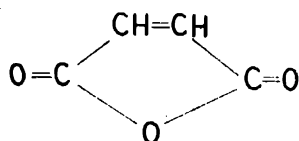
Wzór 21



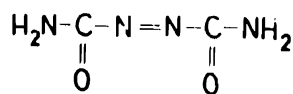
Wzór 22



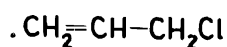
Wzór 23



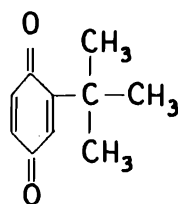
Wzór 24



Wzór 25



Wzór 26



Wzór 27