



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19. XII. 1961 (P 104 013)

Pierwszeństwo: 22. XII. 1960 Włochy

Opublikowano: 28. XII. 1966

Kl.

~~39b, 7~~

39 b³, 13/28

MKP

C 08 d

13/28

UKD

Współtwórcy wynalazku: Cesare Augusto Peri, Augusto Portolani, Robert Hügel, Georgio Sugni, Giuliano Ballini, Spartaco Fontani

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

Sposób wulkanizowania polimerów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wulkanizowania polimerów i kopolimerów olefin przy użyciu substancji nadtlenowych.

Znane są właściwości organicznych substancji nadtlenowych jako środków sieciujących w wulkanizacji mieszanin zawierających naturalne i syntetyczne polimery i kopolimery. Związki głównie w tym celu stosowane zawierają w swych cząsteczkach grupę nadtlenową -O-O- i odpowiadają wzorowi 1, w którym R może oznaczać grupy: aryłową, alkilową, podstawione grupy aryłowe lub podstawione grupy alkilowe, wodór, grupy estrowe i cykloalkilowe.

Wiele z tych mononadtlenków to substancje stosunkowo łatwo lotne, co powoduje straty wskutek odparowania podczas sporządzania mieszanek i składowania.

Znane są również inne rodzaje nadttlenków, które zawierają w cząsteczce dwie grupy nadttlenowe i nie są substancjami łatwo lotnymi, np. związki o wzorach 2, 3 i 4, w których grupy R oznaczają takie same lub różne reszty węglowodorowe. Gdy stosuje się takie dwunadtlenki do wulkanizacji nasyconych polimerów lub kopolimerów, np. etylenu z propylenem i (albo) butenem, wszystkie one wykazują działanie sieciujące, odpowiadające w najlepszym razie działaniu mononadtlenku, o takim samym stężeniu molowym (np. nadttlenku dwukumylu), to znaczy tak jakby była obecna w cząsteczce tylko jedna grupa nadttlenowa.

2

Stwierdzono, że obydwie grupy nadttlenowe -O-O- w dwunadtlenkach biorą udział w sieciowaniu, przy czym wynik sieciowania nasyconych polimerów i kopolimerów, przy takim samym stężeniu molowym, jest prawie podwójny w stosunku do najbardziej czynnych mononadtlenków poprzedniego rodzaju, jeżeli do wulkanizowania nasyconych polimerów lub kopolimerów stosuje się dwunadtlenki o wzorze 5. We wzorze tym grupy R₂-R₉ są niższymi grupami alkilowymi, w których atomy wodoru mogą być częściowo podstawione chlorowcami, R₁ i R₁₀ są wybrane z grupy składającej się z niższych rodników alkilowych, zawierających 1—6 atomów węgla i których atomy wodoru mogą być częściowo podstawione chlorowcami i rodników aromatycznych o 6—20 atomach węgla, których atomy wodoru mogą być podstawione grupami alkilowymi, aryłowymi, cykloalkilowymi lub chlorowcami, a A oznacza rodnik arylenowy, taki jak fenylen, dwufenylen, naftylen, w którym atomy wodoru mogą być podstawione podstawnikami wymienionymi wyżej.

Przykłady dwunadtlenków nadających się do stosowania według wynalazku przedstawiają wzory 6 i 7.

Według wynalazku sporządza się mieszaninę polimeru lub kopolimeru z 0,002 do 0,02 mola mi omówionego wyżej dwunadtlenku na 100 g polimeru, po czym proces wulkanizacji prowadzi się w temperaturze 110—230°C, najkorzystniej 150—200°C.

Sieciowanie zachodzi wskutek termicznego rozkładu dwunadtlenku na cztery wolne rodniki, które wszystkie są zdolne do oderwania wodoru od łańcucha polimeru bez wywołania dostrzegalnych niepożądanych reakcji ubocznych.

Nasycone kopolimery etylenu z wyższymi alfa-olefinami takimi jak propylen i (lub) buten-1 można wulkanizować stosując jako czynniki sieciujące same nadtlarki organiczne o wzorze 5, lub z dodatkiem pomocniczych substancji, takich jak np. siarka, związki chinowe, monomery winylowe itd.

Najbardziej godną uwagi korzyścią z stosowania dwunadtlenków o wzorze 5, w wulkanizacji mieszanin, zawierających polimery i kopolimery olefin, jest możliwość stosowania dwunadtlenków w mniejszych stężeniach, w celu otrzymania wulkanizowanych produktów, mających takie same właściwości, przy czym otrzymuje się wyroby odznaczające się mniejszym zapachem w wyniku mniejszego stężenia i mniejszej lotności części nadtlarków. Poza tym dwunadtlenki stosowane według wynalazku łatwo mieszają się z polimerami i kopolimerami, kauczukowymi, wskutek krystaliczności tych dwunadtlenków i ich bardzo małej lotności.

Dzięki stosunkowo wysokiej temperaturze rozkładu dwunadtlenków o wzorze 5 nie następuje przedwczesna wulkanizacja, natomiast osiąga się dobrą szybkość wulkanizacji w temperaturach normalnie stosowanych w przemyśle gumowym, przy której uzyskuje się także jednorodność wulkanizacji, nie tylko wskutek nie występowania przedwczesnej wulkanizacji lecz także wskutek stosunkowo niskiej temperatury topnienia i rozpuszczalności dwunadtlenków w stopionych polimerach.

Stosowanie dwunadtlenków według wynalazku nie wyklucza możliwości stosowania substancji dodatkowych, zwykle stosowanych w przemyśle gumowym, takich jak sadza, krzemionka, glina, plastyfikatory itd., bez zmniejszania wielkiej zdolności wulkanizacyjnej tych dwunadtlenków.

Faktem jest, że właściwości wulkanizacyjne dwunadtlenków o wzorze 5, zwiększają się wskutek obecności w mieszaninach pomocniczych substancji wulkanizujących, takich jak siarka, związki chinonu, monomery winylowe, polimery o nienasyconiu winylowym, związki bis(maleinoimidowe) itd.

Mieszanki polimerów i kopolimerów kauczukowych z dwunadtlenkami o wzorze 5 i ewentualnie z wyżej wymienionymi innymi czynnikami pomocniczymi, można sporządzać w urządzeniach powszechnie stosowanych w przemyśle gumowym do mechanicznego mieszania.

Wulkanizację mieszanek zawierających dwunadtlenki o wzorze 5 można korzystnie prowadzić w urządzeniach powszechnie stosowanych w przemyśle gumowym do ogrzewania i formowania.

Wulkanizację przeprowadza się w odpowiednim czasie, w temperaturach 110–230°C, korzystnie 150–200°C. Optymalne wyniki wulkanizacji otrzymuje się, gdy stosunek stężenia siarki do stężenia dwunadtlenku wynosi 0,6÷3, korzystnie 1,6÷2,0 gramoatomów siarki na jeden mol dwunadtlenku. Oczywiście to nie wyklucza stosowania stężeń siarki z poza tego zakresu do specjalnych celów.

Jeżeli stosuje się takie związki chinonu jak dwuoksym chinonu i jego, dwuestry lub monoestry, benzochinon, p-nitrozofenol, stężenie ich może wynosić w praktyce 0,2–6 moli na mol dwunadtlenku. To samo można powiedzieć o stężeniach innych pomocniczych substancji, takich jak związki bis(maleinoimidowe).

Gdy substancje pomocnicze dodaje się nie tylko dla ich ochronnego działania, lecz również w celu polepszenia lub modyfikowania mechanicznych właściwości wulkanizowanych produktów, jak w przypadku polimerów dienu mających nienasycone winylowe i monomerów winylowych, stężenie w obrębie szerokich granic określa się w zależności od specjalnych efektów które mają być osiągnięte.

Dwunadtlenki według wzoru 5 są użyteczne również przy wulkanizacji mieszanek nasyconych kopolimerów etylenu z wyższymi alfa-olefinami, takimi jak propylen i (albo) buten-1 z innymi nasyconymi lub nienasyconymi elastomerami, pod warunkiem, że te ostatnie, można wulkanizować nadtlarkami organicznymi.

Dwunadtlenki o wzorze 5 można również stosować w mieszaninie z innymi dwunadtlenkami lub z mononadtlenkami. Ponadto, można je dodawać do polimeru albo same albo rozcieńczone lub zmieszane z materiałem obojętnym w postaci proszku, pasty lub roztworu.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek bez ograniczania jego zakresu.

Przykład I. Z kopolimeru etylenowo-propylenowego zawierającego 45% molowych propylenu i o lepkości Mooney'a 50 M L (1÷4) w temperaturze 100°C, wytworzono przy pomocy walcarki mieszaniny (tablica I), które następnie wulkanizowano w prasie parowej w postaci arkuszy o wymiarach 120×120×2 mm.

Z tych arkuszy wycięto próbki typu C (ASTM D-412) i poddawano je badaniom na wytrzymałość na rozciąganie przy pomocy dynamometru typu Amsler'a, z szybkością oddalania się uchwytów 500 mm na minutę, w celu oznaczenia wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia przy zerwaniu i modułu przy 300%.

Pozostałe wydłużenie oznaczano na specjalnych próbkach o części użytkowej 5 cm., trzymanyh 1 godzinę pod naprężeniem przy wydłużeniu 200% i mierzonym w 1 minutę po uwolnieniu.

Wyniki podane są, w dolnej części tablicy I.

Jest oczywiste z tablicy I, że dwunadtlenki takie jak α , α' -bis-(III-rzęd.butylonadtleno)-p-dwuizopropylbenzen i α , α' -bis(kumylonadtleno)-dwiizopropylbenzen mają zdolność wulkanizowania dwa razy większą od mononadtlenków (np. nadtlarku kumylu) i od znanych powszechnie dwunadtlenków (np. 2,5-bis-(III-rzęd.butylonadtleno)-2,5-dwumetyloheksanu). Badając mechaniczne właściwości wulkanizowanych produktów okazuje się, że produkty otrzymane z mieszanek a, c, d i e wykazują taki sam stopień wulkanizacji (patrz moduły, wydłużenie przy zerwaniu, pozostałe wydłużenie itd.), chociaż mieszanki d i e mają stężenie dwunadtlenku według wynalazku wynoszące tylko 50% stężenia

Tablica I

S k ł a d n i k i	jednostki	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Kopolimer etylenowo-propylenowy	gramy	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Sadza HAF	gramy	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Siarka	gramozłowy	0,00962	0,00962	0,00962	0,00962	0,00962	—	—	—	—
Nadtlenek kumylu	mole	0,00962								0,00962
2,5-bis-(III-rzędowy butylo-(nadtleno) 2,5-dwu-metylo-heksan (Varox)	mole		0,00481	0,00962			0,00962			
α , α' -bis-(III-rzędowy butylo - (nadtleno)-p-dwui-zo-propylobenzen	mole				0,00481				0,00481	
α , α' -bus(kumylonadtleno)-dwuizopropylobenzen	mole					0,00481		0,00481		
Czas trwania podwulkanizacji Mooney'a w temperaturze 165°C	sekundy	145		330	195	167				
Właściwości wulkanizowanych produktów (60 min. topnienia temperatura 165°C):										
wytrzymałość na rozciąganie	kG/cm ²	187	130	185	210	198	65	109	112	114
wydłużenie przy zerwaniu	%	395	630	390	410	405	410	450	420	410
moduł przy 300%	kG/cm ²	128	48	130	129	124	50	62	69	67
pozostałe wydłużenie przy 200%	%	6	20	6	6	6,5	38	22	20	21

konwencjonalnego dwunadtlenku (mieszanek a) lub mononadtlenku (mieszanek b).

Produkty z mieszanek b w przeciwieństwie mają bardzo mały stopień wulkanizacji w porównaniu z otrzymanym z mieszanek a, c, d i e, ponieważ mieszanek b zawiera konwencjonalny dwunadtlenek (Varox) w stężeniu odpowiadającym 50% stosowanego w porównawczej mieszanek a. To wskazuje, że stosując takie same stężenia molowe konwencjonalnego dwunadtlenku (Varox) i dwunadtlenków według wynalazku, aktywność wulkanizacyjna jest dwukrotnie większa tylko w przypadku dwunadtlenków według wynalazku.

Z badania wyników podanych w tablicy I, kolumny f, g, b i i, w których mieszanek nie zawiera-

ją siarki, wynika, że dwunadtlenki mają dwukrotnie większą zdolność wulkanizacyjną niż konwencjonalne mono- i dwunadtlenki, nawet w nieobecności siarki. Obecność siarki w mieszanekach polepsza właściwości wulkanizowanych produktów w każdym przypadku.

Analogiczne wyniki otrzymuje się także z dwunadtlenkami takimi jak (dwu-III-rzędowy butylo-nadtleno)-dwuizopropylodwufenyl i α , α' -bis-(kumylo-nadtleno)-dwuizopropylodwufenyl.

Przykład II. Z kopolimeru etylenowo-butenowego zawierającego 32% molowych etylenu i o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym oznaczonym wiskozymetrycznie 142,000, otrzymano wulkanizowane produkty, opisane w tablicy II, przez postępowanie jak w przykładzie I.

Tablica II

Kopolimer etylenowo-butenowy	gramy	100	100	100
Sadza H A F	gramy	50		
Siarka	gramoatomy	0,00481	0,00962	0,00962
Nadtlenek kumylu	mole	0,00481	0,00962	
α, α' -(III-rzędowy butylonadtleno)-dwuizopropylobenzen	mole			0,00481
Właściwości produktów wulkanizowanych w temperaturze 165°C w ciągu 40 minut:				
Wytrzymałość na rozciąganie	kG/cm ²	128	193	201
wydłużenie przy zerwaniu	%	650	430	445
moduł przy 300%	kG/cm ²	37	113	111
pozostałe wydłużenie przy 200%	%	22	7,5	7

Do przykładu III

Kopolimer etylenowo-propylenowo-butenowy	gramy	100	100	100
Sadza	gramy	50	50	50
Siarka	gramoatomy	0,00962	0,00962	0,00962
2,5-bis-(III - rzędowy-butylu - nadtleno-2,5-dwumetyloheksan (Vaxox))	mole	0,00481	0,00962	
α, α' -bis-(kumylo-nadtleno)-dwuizopropylobenzen	mole			0,00481
Właściwości produktów wulkanizowanych w temperaturze 165°C w ciągu 60 minut:				
Wytrzymałość na rozciąganie	kG/cm ²	104	201	198
wydłużenie przy zerwaniu	%	720	406	475
moduł przy 300%	kG/cm ²	31	105	105
pozostałe wydłużenie przy 200%	%	25	8	8

Do przykładu IV

Ilości dodanej siarki		Własności produktu			
Części wagowych na sto	gramoatomów na mol nadtlenku	Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm ²	Wydłużenie przy zerwaniu %	Moduł przy 300% kG/cm ²	Pozostałe wydłużenie przy 200 % %
0,00	—	122	430	74	21
0,10	0,64	173	420	105	11
0,15	0,97	193	420	123	8
0,20	1,29	201	410	124	7
0,25	1,62	215	400	132	6,5
0,30	1,94	210	425	128	7,5
0,40	2,59	204	430	102	8
0,50	3,24	205	470	97	8,5
0,60	3,88	202	540	93	9
0,80	5,18	209	610	67	11
1,00	6,48	193	700	54	13

Przykład III. Terpolimer etylenowo-propylenowo-butenowy zawierający 5% molowych butenu i 38% molowych propyleny, o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 160.000 oznaczonym wiskozymetrycznie, wulkanizowano jak w przykładzie I i otrzymano następujące wyniki:

Przykład IV. Z kopolimeru etylenowo-propylenowego zawierającego 51% molowych propyleny, mającego przeciętny ciężar cząsteczkowy 132 000 oznaczony wiskozymetrycznie, wytworzono następujące produkty, które badano jak w przykładzie I. Kopolimer etylenowo-propylenowy

100 części wagowych
Sadza H A F 50 części wagowych
 α, α' -bis-(III-rzędowy butylo-nadtleno)
dwiuizopropylobenzen (0,00481 moli)

1,63 części wagowych
Siarka ilość zmienna

Przykład V. Z kopolimeru etylenowo-propylenowego z przykładu I wytworzono następujące wulkanizowane produkty i badano je jak w tym przykładzie:

Do przykładu V

Kopolimer etylenowo-propylenowy	gramy	100	100
Sadza H A F	gramy	50	50
Dwubenzoesan -p-chinonodwuoksymu	gramy	1	1
α, α' -bis-(III-rzędowy butylo-nadtleno) dwuizopropylobenzenu	gramy	0,8	
α, α' -bis-(kumylo-nadtleno)-dwiuizopropylobenzenu	gramy		1,1
Po wulkanizacji w temperaturze 165°C w ciągu 40 minut:			
wytrzymałość na rozciąganie	kG/cm ²	175	171
wydłużenie przy zerwaniu	%	340	360
moduł przy 300%	kG/cm ²	115	109
pozostałe wydłużenie przy 200%	%	10	11

Do przykładu VII

Kopolimer	100	100	100	100	100	100
Glina						100
Sadza H A F				50		
Sadza E PC					30	
SiO ₂ (Ultrasil)			25			
Dwutlenek magnezu			2			2
Dwufenyloguanidyna			1			1
Glikol dwuetylenowy			1			1
Ciekły polibutadien (Buna 32)	20		10			5
Dwuwinylbenzen		40		5		
Dwubenzoesan p-chinono-dwuoksymu					1,6	
Siarka			0,24	0,10		0,3
α, α' -bis-(III-rzędowy butylo-nadtleno)-dwiuizopropylo-benzen	1,2	0,8	1,25	1,25	1,5	1,63
Temperatura wulkanizacji °C	160	160	165	165	160	165
Czas wulkanizacji w minutach	40	40	30	30	40	40
Wytrzymałość na rozerwanie kG/cm ²	78	135	140	165	160	50
Wydłużenie przy zerwaniu %	350	600	500	370	480	380
Moduł przy 300% kG/cm ²	28	30	41	132	87	37
Pozostałe wydłużenie przy 200%	13	12	10	8	10	12

Przykład VI. Z kopolimeru etylenowo-propylenowego z przykładu III, wytworzono następujące mieszaniny, które wulkanizowano i badano jak w przykładzie I:

Kopolimer etylenowo-propylenowy 100 części wagowych
Sadza H A F 50 części wagowych
N,N'-p-fenyleno-bis-(maleinoimid) (0,015 mola) 4 części wagowych

α, α' -bis-(III-rzędowy butylo-nadtleno)-dwiuizopropylobenzen (0,015 mola)
0,51 części wagowych

Po wulkanizacji w temperaturze 165°C w ciągu 30 minut:

Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm² 186
Wydłużenie przy zerwaniu % 390
Pozostałe wydłużenie przy 200% % 11
Moduł przy 300% kG/cm² 125

Przykład VII. Z kopolimeru etylenowo-propylenowego z etylenowo-butenowym sporządzono następujące mieszaniny, które wulkanizowano i badano jak w przykładzie I (ilości podano w częściach wagowych):

Przykład VIII. 100 g polietylenu o gęstości 0,92 i ciężarze cząsteczkowym 12 000 oznaczonym viskozometrycznie, zmieszano z 1,5 gramami α , α' -bis (III-rzęd. butylo-nadtleno) -p-dwuizopropylbenzen w walcierce, przy utrzymywaniu temperatury walców około 100°C.

Mieszaninę prasowano w prasie o równoległych płytach, w temperaturze 165°C, w ciągu 30 minut. Otrzymano jednolity arkusz, który poddany badaniom na rozciąganie wykazywał w przybliżeniu takie same właściwości jak prasowany polimer nie zawierający dwunadtlenku. Jednakże arkusz ten po zanurzeniu w heptanie, w temperaturze 80°C na 48 godzin w 97%-ach nie rozpuszczał się, podczas gdy polietylen nie zawierający nadtlenu, rozpuścił się całkowicie.

Analogicznie, w piecu o temperaturze 120°C próbka polietylenu sieciowanego, po 12 godzinach zachowywała swoją postać i odzyskiwanie elastyczności, podczas gdy próbka nie sieciowanego polietylenu rozpływała się po 10 minutach.

Przykład IX. 100 g izotaktycznego polibutenu o ciężarze cząsteczkowym 120 000 i pozostałości po ekstrakcji eterem 92% miesza się w walcierce, w temperaturze 80°C z 0,5 gramami siarki i 2 gramami α , α' -bis-(alfa-kumylo-nadtleno)-p-izopropylbenzen.

Następnie mieszaninę prasowano w temperaturze 165°C w ciągu 30 minut, otrzymując arkusz o wymiarach 120×120×2 mm. Kawałek tego arkusza trzymany we wrząjącym heptanie w ciągu 24 godzin, wykazywał 6% rozpuszczalności, podczas gdy próbka tego samego polimeru, nie poddawanej sieciowaniu rozpuściła się całkowicie w tych samych warunkach.

Przykłady X—XIII. Mieszaniny podane w następującej tabeli wytworzono i wulkanizowano w sposób opisany w przykładzie I.

Przykład XIV. Mieszaninę izomerycznych dwunadtlenków z α , α' -bis-(III-rzęd. butylo-nadtleno)-p-dwuizopropylbenzenem mającą zawartość aktywnego tlenu, odpowiadającą stężeniu dwunadtlenku w ilości 65%, dodano w ilości 2,5 grama do mieszaniny składającej się z 100 g kopolimeru etylenowo-propylenowego z przykładu I, 50 g sadzy HAF i 0,25 g siarki tak, żeby otrzymać w polimerze stężenie 10 moli dwunadtlenku na 100 g kopolimeru.

Otrzymaną mieszaninę wulkanizowano w prasie w temperaturze 165°C w ciągu 40 minut i wulkanizowany produkt badany jak w przykładzie VI, wykazywał następujące właściwości:

wytrzymałość na rozciąganie	kG/cm ²	190
wydłużenie przy zerwaniu	%	420
moduł przy 300%	kG/cm ²	116
pozostałe wydłużenie przy 200%	%	7

Przykład XV. Przykład ten ma na celu pokazanie, że konwencjonalne dwunadtlenki, nie mające budowy dwunadtlenków według wzoru 5, to znaczy nie mające nadtlenu wiązania rodnika z dwu atomami III-rzędowego węgla, działają w

Mieszanina	X	XI	XII	XIII
Naturalny kauczuk — części wagowych	100	—	—	—
Kauczuk syntetyczny SB — R — części wagowych	—	100	—	—
Kauczuk silikonowy — części wagowych	—	—	100	—
Cis-1,4 polibutadien — części wagowych	—	—	—	100
Sadza H A F — części wagowych	45	50	—	50
α , α' -bis-(III-rzęd. butylo-nadtleno)-p-dwuizopropylbenzen — części wagowych	1,2	1	1	1,2
Temperatura wulkanizacji	155°C	155°C	170°C	160°C
Czas — minuty	40	40	60	30
Właściwości wulkanizowanych produktów:				
wytrzymałość na rozciąganie kG/cm ²	250	210	60	190
wydłużenie przy zerwaniu %	560	460	520	500
moduł przy 300% kG/cm ²	95	110	20	102

wulkanizacji jak mononadtlenek i mają bardzo małą zdolność wulkanizacyjną. Sporządzono mieszaninę składającą się z:

kopolimeru etylenowo-propylenowego 100 gramów
sadzy HAF 50 gramów
siarki 0,00962 gramoatomów
bis-(III-rzęd. butylo-nadtleno-metylo)-durenu 0,00481 moli

i wulkanizowano ją przez ogrzewanie do temperatury 165°C w ciągu 40 minut. Wulkanizowany produkt ma następujące właściwości:

wytrzymałość na rozciąganie	30 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	800 %
moduł przy zerwaniu	14 kG/cm ²
trwałe wydłużenie przy 200%	74 %

Z tych wartości widać, że produkt jest źle zwulkanizowany.

Drugą mieszaninę przygotowuje się stosując takie same ilości składników wyżej podanych, z wyjątkiem tego, że bierze się 0,00962 mola dwunadtlenku. Nawet przy podwójnej ilości dwunadtlenku i równej ilości siarki, mechaniczne właściwości wulkanizowanego produktu są bardzo małe.

Dwunadtlenki według wzoru 5, okazały się bardzo efektywnymi czynnikami wulkanizującymi wobec zdolnych do wulkanizacji polimerów. Ten

ostatni termin obejmuje komopolimery etylenu i alfa-olefin o wzorze $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, w którym R oznacza rodnik węglowodorowy, liniowy lub rozgałęziony; kopolimery etylenu z jedną lub kilkoma alfa-olefinami; kopolimery alfaolefin ze sobą.

Przykładem polimerów olefinowych, które można wulkanizować stosując organiczne dwunadtlenki według wzoru 5 są: polietylen, bezpostaciowy lub krystaliczny polipropylen i polibuten, kopolimery etylenu i propylenu, kopolimery etylenu i butenu-1, kopolimery etylenu, propylenu i butenu-1.

Dobrze wulkanizującymi się sposobem według wynalazku kopolimerami są liniowe kopolimery etylenu z propylenem i (albo) butenem-1, w których etylen w części kopolimeru zawarty jest w ilości 5—70%, korzystnie 25—65% wagowych i które są zasadniczo bezpostaciowe w promieniach X.

Oczywiste jest, że w praktyce można wprowadzać liczne modyfikacje nie wychodząc poza zakres wynalazku. Wszystkie takie modyfikacje i zmiany, które mogą być oczywiste dla fachowca z opisu i przykładów, są objęte zastrzeżeniami patentowymi.

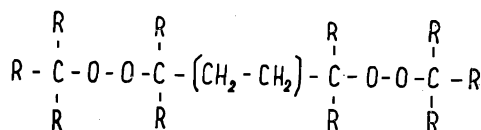
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wulkanizowania polimerów za pomocą dwunadtlenków i ewentualnie substancji pomocniczych, **znamienny tym**, że sporządza się jednorodną mieszaninę polimerów z 0,002—0,02 molami dwunadtlenku o wzorze 5 na każde 100 g polimeru, w którym to wzorze grupy R_2 — R_9 są niższymi grupami alkilowymi, w których atomy wodoru mogą być częściowo podstawione chlorowcami, R_1 i R_{10} są wybrane z

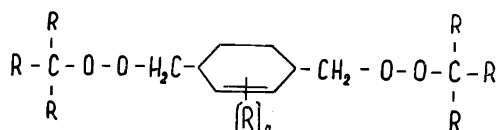
grupy składającej się z niższych rodników alkilowych, zawierających 1—6 atomów węgla i których atomy wodoru mogą być częściowo podstawione chlorowcami, oraz z rodników aromatycznych o 6—20 atomach węgla, których atomy wodoru mogą być podstawione grupami alkilowymi, aryłowymi, cykloalkilowymi lub chlorowcami, a A oznacza rodnik arylenowy, taki jak fenylen, dwufenylen, naftylen, w którym atomy wodoru mogą być podstawione podstawnikami wymienionymi wyżej, po czym otrzymaną mieszaninę wulkanizuje się w temperaturze 110—230°C, korzystnie 150—200°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancje pomocnicze stosuje się co najmniej jedną substancję z grupy składającej się z dodatkowych czynników wulkanizujących, czynników wzmacniających, stabilizatorów i poroforów.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się co najmniej jeden pomocniczy czynnik wulkanizujący, wybrany z grupy składającej się z siarki, związków chinonu, monomerów winylowych, polimerów zawierających nienasycenie winylowe i związków bis-(maleinoimidowych).
4. Sposób według zastrz. 1 i 3 **znamienny tym**, że stosuje się siarkę w ilości 0,6—3, zwłaszcza 1,6—2,0 gramoatomów na mol dwunadtlenku.
5. Sposób według zastrz. 1 i 3, **znamienny tym**, że jako pomocniczy czynnik wulkanizujący stosuje się związek chinonu wybrany z grupy składającej się z dwuoksymu chinonu i jego mono- i dwustrów, benzochinonu i p-nitrozofenolu, w ilości 0,2—6 moli na mol dwunadtlenku.

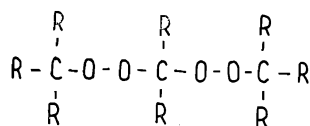
WZÓR 1



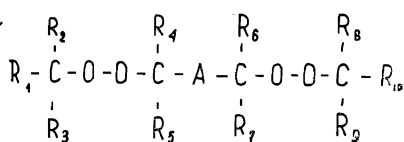
wzór 2



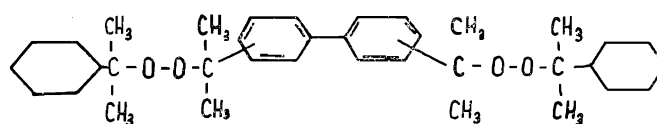
Wzór 3



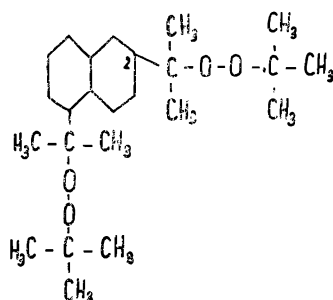
WZÓR 4



vező 5



WZÓR 6



Wzór ?