



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51022

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06. VI. 1963 r. (P 101 825)

Pierwszeństwo: 12. VI. 1962 r. dla zastrz. 1, 6-10
26. II. 1963 r. dla zastrz. 3, 4
Włochy

Opublikowano: 28. XII. 1966

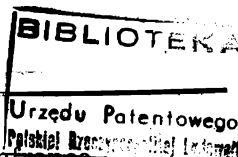
Kl. ~~39 b, 5/01~~

39 b³, 9/00

MKP C 08 d

9/00

UKD



Współtwórcy wynalazku: Giuliano Bertorelli, Luigi Paleone, Gianfranco Progaglia

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

Dające się wulkanizować kompozycje oparte na polimerach lub kopolimerach olefin

1

Wynalazek dotyczy dających się wulkanizować kompozycji opartych na stałych polimerach alfa-olefin lub na bezpostaciowych elastomerycznych kopolimerach etylenu z alfa-olefinami.

Proces wytwarzania stałych polimerów alfa-olefin i kopolimerów etylenu z alfa-olefinami jest znany.

Jak wiadomo, w wielu wypadkach mechaniczne i cieplne właściwości tych produktów nie są całkowicie zadowalające i pożądane jest na przykład zwiększenie ich temperatury mięknięcia, wytrzymałości na rozciąganie i sprężystości.

Proponowano wiele sposobów tworzenia wiązań poprzecznych w tych produktach, w celu uzyskania polimerów o lepszych właściwościach.

Proponowano chemiczną modyfikację struktury makrocząstek na przykład przez wprowadzanie grup chlorowcokarboksylowych, które mogą reagować ze związkami nieorganicznymi lub z dwufunkcyjnymi związkami organicznymi tworząc wiązania poprzeczne, lub przez zaszczepianie na nasyconych makrocząstkach związków organicznych posiadających zdolność polimeryzacji rodnikowej.

Sposoby te są jednak skomplikowane, wymagają większej ilości procesów przejściowych i są mało ekonomiczne.

Proponowano również traktowanie nasyconych polimerów i kopolimerów inicjatorami polimeryzacji rodnikowej w postaci nadzwiązków (wodoro-

2

nadtlenków, nadtlenków, nadkwasów, nadestrów i tak dalej). Sposób ten, prostszy od poprzednich, nie może mieć powszechnego zastosowania, ponieważ często prowadzi do rozpadu polimerów lub do niepożądanych reakcji ubocznych.

W związku z tym zaproponowano dodawanie do tych nadzwiązków zawartych w mieszaninach, substancji zwanych akceptorami wolnych rodników. Substancje te nie mogą tworzyć wolnych rodników w łańcuchu, lecz mogą reagować z rodnikami wzbudzonymi przez nadtlenek organiczny i tworzyć inne trwalsze rodniki.

W ten sposób zwiększa się prawdopodobieństwo sprzężenia dwóch rodników i utworzeniu się wiązań poprzecznych, co wiąże się z większym wykorzystaniem nadtlenku do reakcji tworzenia się wiązań poprzecznych. Dla osiągnięcia tego celu zaproponowano dodawanie niewielkiej ilości siarki, związków chinonowo-iminowych, maleimidów, dwumaleimidów i tym podobnych.

Przedmiotem wynalazku są dające się wulkanizować kompozycje oparte na polimerach lub kopolimerach olefin, które poza inicjatorem polimeryzacji rodnikowej zawierają również akceptor wolnych rodników, umożliwiając znaczne zwiększenie stopnia tworzenia się wiązań poprzecznych w tych polimerach lub kopolimerach w porównaniu ze znanymi akceptorami i przede wszystkim zmniejszenie przykrego zapachu produktów wulkanizowanych w stosunku do produktów wytwo-

rzonych tradycyjnymi sposobami, zwłaszcza przy zastosowaniu siarki.

Stwierdzono, że w przypadku polimerów lub kopolimerów zawierających organiczny nadtlenuk jako inicjator polimeryzacji rodnikowej uzyskuje się wymienione wyżej korzyści, jeżeli jako akceptor wolnych rodników stosuje się pochodną furanu i mieszaninę ogrzewa się do temperatury wulkanizacji. Dające się wulkanizować kompozycje według wynalazku składają się więc z polimeru lub kopolimeru olefin, organicznego nadtlenuku, ewentualnie napełniacza wzmacniającego oraz pochodnej furanu jako akceptora wolnych rodników.

Jako wspomnianą pochodną furanu stosuje się korzystnie furfuroł, alkohol furfurylowy, kwas pirosluzowy, furfuramid, furył, produkt kondensacji furfurołu i hydrazyny lub związek o wzorze 1, w którym X oznacza rodnik organiczny zawierający grupę elektrycznie ujemną taką jak na przykład $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOR}$, $-\text{CO}$, $-\text{COOCO}-$, $-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COOR}$, $-\text{CH}(\text{COOR})_2$, n oznacza 1 lub 2, m oznacza liczbę wolnych wartościowości rodnika X. We wzorach wyżej wymienionych grup symbol R oznacza rodnik alkilowy lub arylowy.

Dobre rezultaty daje również stosowanie kompozycji, które zawierają jako akceptor rodników pochodną furanu zawierającą grupę azynową ($-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$), w której R_1 i R_2 oznaczają wodór,



rodnik alkilowy lub cykloalkilowy. Stwierdzono, że szczególnie korzystną spośród związków tej klasy jest azyna aldehydu furfurołowego (lub azyna furfurołu — produkt kondensacji furfurołu i hydrazyny).

Dobre rezultaty osiąga się stosując związki: β — (alfa-furylo)-akroleina (wzór 2); 5 (alfa-furylo)-pentadienol (wzór 3); (alfa-furylo) akryloamid: (alfa-furylo) akrylonitril, kwas β — (alfa-furylo)akrylowy i jego estry; dwufurfurylidenoaceton (wzór 4); 1-(alfa-furylo) 5-ketodien-1,3; 1,9-dwu (alfa-furylo) 5-oksynonatrien 1, 3, 6, 8 (wzór 5); alfa-etylo- β -(alfa-furylo) akroleina; estry kwasu furfurylidenomalonowego; furfurylideno-aceton (wzór 6).

Dobre wyniki osiąga się również przy zastosowaniu produktów kondensacji β -(alfa-furylo) akroleiny z cyklicznymi ketonami na przykład cyklopentanonem i cykloheksanonem (patrz Ber. 76, 676 (1943)).

Organiczne nadtlenuki stosowane w kompozycjach według wynalazku obejmują takie związki jak nadtlenuk kumylu, nadtlenuk benzoilu, nadtlenuk trzeciorzędowego butylu, nadtlenuk czterochloro-trzeciorzędowego butylu, nadbenzoesan, trzeciorzędowego butylu, nadtlenuk trzeciorzędowego-butylu kumylu, dwutlenki i tym podobne.

Ilość stosowanego nadtlenuku organicznego zależy od pożądanego stopnia wulkanizacji i od prędkości rozkładu lub reaktywności nadtlenuku. Stosuje się nadtlenuk w ilości 0,1 — 20 % wagowych polimeru lub kopolimeru olefin, korzystnie 0-5-10%.

Ilość stosowanego akceptora rodników — pochodnej furanu musi być wystarczająca dla osiągnięcia

rzeczywiście lepszych właściwości zwulkanizowanego produktu; wynosi ona 0,1 — 10 %, korzystnie 0,5 — 5% wagowych polimeru.

Polimery i kopolimery olefin, stosowane w kompozycjach według wynalazku są stałymi polimerami alfa-olefin takimi jak polietylen, polipropylen, polibuten i bezpostaciowymi kopolimerami etylenu z alfa-olefinami, w szczególności bezpostaciowymi elastomerycznymi kopolimerami etylenu z propylenem lub etylenu z butenem. Mogą to być polimery lub kopolimery wytworzone z zastosowaniem katalizatorów opartych na związku metalu przejściowego grupy IVB, VB, VIB lub VIII układu okresowego pierwiastków Mendelejewa i metalo-organicznym związku pierwiastka grupy IA, IIA lub IIIA układu okresowego.

Kopolimery etylenu mają ciężar cząsteczkowy większy niż 60000, korzystnie 80000 — 800000 oraz zawartość etylenu 30 — 70 % molowych.

Można również stosować polimery i kopolimery wytworzone w roztworze z zastosowaniem katalizatorów w postaci tlenku glinowego, tlenku chromu i tlenku molibdenu.

Temperatura wulkanizacji kompozycji według wynalazku waha się w zależności od temperatury rozkładu organicznego nadtlenuku, a co za tym idzie waha się czas ogrzewania, który jest krótszy przy wyższych temperaturach. Zasadniczo stosuje się temperaturę w granicach 130°C — 230°C, korzystnie 140° — 180°C, a czas ogrzewania 1 — 90 minut.

Przez wulkanizowanie opisanych kompozycji polimerów i kopolimerów olefin wytwarza się lepsze produkty, które w przypadku polimerów, cechuje wyższa temperatura topnienia i nierozpuszczalność w rozpuszczalnikach węglowodorowych, a w przypadku kopolimerów — lepsze właściwości mechaniczne i elastomeryczne, zwłaszcza lepszy współczynnik sprężystości i trwałego odkształcenia, zależnych od stopnia zwulkanizowania.

Ponadto, należy podkreślić, że zwulkanizowane produkty wytworzone z kompozycji według wynalazku nie wydzielają przykrego zapachu charakterystycznego dla takich produktów wytworzonych przy pomocy innych akceptorów wolnych rodników.

Do mieszanin według wynalazku można dodać zwykle napełniacze, pigmenty, stabilizatory i tak dalej. Następujące przykłady objaśniają różne cechy wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Kopolimer etylenowo-propylenowy (zawierający 55% molowych propylenu, o lepkości Mooney'a (1÷4) = 45 w temperaturze 100°C), miesza się z nadtlenukiem kumylu i furfurolem w mieszałniku obrotowym w temperaturze pokojowej.

Tablica I przedstawia skład mieszanin oraz właściwości wulkanizowanych produktów, uzyskane odpowiednio przy zastosowaniu samego nadtlenuku, nadtlenuku i siarki oraz nadtlenuku i furfurołu.

(x) stopień pęcznienia określa się stosując wzór

$$g = 1 + \frac{(\text{Pr} - \text{df})}{\text{Pf} : \text{d}_r}$$

Tablica I

	Części wagowych	Części wagowych	Części wagowych
Kopolimery etylenowo-propylenowe	100	100	100
Nadtlenek kumylu	6,5	6,5	6,5
furfurol	—	—	0,92
siarka	—	0,3	—
Graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kg/cm^2	15	14	14
Wydłużenie przy zerwaniu w %	465 — 475	340 — 370	320 — 370
Współczynnik przy 300% wydłużenia w kg/cm^2	9	12	12
Wydłużenie szczątkowe (100%)	18	9	5
Wytrzymałość na rozdarcie kg/cm^2	6	7	7
Stopień pęcznienia w równowadze w CCl_4 w temperaturze 30°C (x)	8,15 — 8,17	6,35 — 6,38	6,31 — 6,4
Rozpuszczalność w CCl_4 w %	11,8 — 11,1	7,8 — 8,1	9,8

Temperatura wulkanizacji 165°C

Czas wulkanizacji 30 minut

w którym:

g oznacza stopień pęcznienia

Pr „ ciężar spęczniałej próbki ($2\text{ mm} \times \times 5\text{ mm } \varnothing$)

Pf „ ciężar spęczniałej próbki po wysuszeniu

df „ gęstość spęczniałej próbki po wysuszeniu

d_r „ gęstość cieczy spęczniałej

Przykład II. Kopolimer etylenowo-propylenowy miesza się z sadzą piecową i wulkanizuje ze składnikami jak w przykładzie I.

Tablica II przedstawia skład mieszanin oraz właściwości wytworzonych produktów uzyskane odpowiednio przy zastosowaniu samego nadtlenu, nadtlenu i siarki oraz nadtlenu i furfuruolu.

Tablica II

	Części wagowe	Części wagowe	Części wagowe
Kopolimer etylenowo-propylenowy	100	100	100
Sadza HAF	50	50	50
Nadtlenek kumylu	2,6	2,6	2,6
Furfurol	—	—	0,92
Siarka	—	0,3	—
Graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kg/cm^2	118 $\pm$ 5	192 $\pm$ 11	170 $\pm$ 8
Wydłużenie przy zerwaniu w %	440 — 460	350 — 380	400 — 410
Współczynnik przy 300% wydłużenia w kg/cm^2	61 $\pm$ 2	140 $\pm$ 4	109 $\pm$ 3
Wydłużenie szczątkowe (200%)	20	7	11,5
Wytrzymałość na rozdarcie w kg/cm^2	44	42 $\pm$ 1	44 $\pm$ 4

Temperatura wulkanizacji 165°C

Czas wulkanizacji 30 minut

Przykład III. Kopolimer etylenowo-propylenowy miesza się z nadtlenu kumylu i furfuranem (wytworzonym przez kondensację 3 g moli furfuruolu i 2 g moli NH_3) w mieszalniku obrotowym w temperaturze pokojowej.

Tablica III podaje skład mieszanin i właściwości mechaniczne zwulkanizowanego produktu w porównaniu z podobną mieszaniną lecz zawierającą siarkę zamiast furfuranu.

Tablica III

	Części wagowe	Części wagowe
Kopolimer etylenowo-propylenowy	100	100
Nadtlenek kumylu	2,6	2,6
Furfuramid	0,43	—
Siarka	—	0,3
Graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kG/cm ²	12	14
Wydłużenie przy zerwaniu w %	295—330	340—370
Współczynnik przy 300% wydłużenia w kG/cm ²	12	12
Wydłużenie szczątkowe (100 %)	6	9
Wytrzymałość na rozdarcie w kG/cm ²	8	7
Stopień pęcznienia w CCl ₄ %	6,26—6,28	6,35—6,38
Rozpuszczalność w CCl ₄ w %	9,35—9,5	7,8—8,1

Temperatura wulkanizacji 165°C

czas wulkanizacji 30 minut

Przykład IV. Kopolimer etylenowo-propylenowy miesza się z sadzą piecową i wulkanizuje ze składnikami jak w przykładzie III. Tablica IV podaje skład mieszaniny i właściwości mechaniczne wulkanizowanego produktu w porównaniu z podobną mieszaniną lecz zawierającą siarkę zamiast furfuramidu.

Tablica IV

	Części wagowe	Części wagowe
Kopolimer etylenowo-propylenowy	100	100
Sadza HAF	50	50
Nadtlenek kumylu	2,6	2,6
Furfuramid	0,43	—
Siarka	—	0,3
Graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kG/cm ²	158±9	192±11
Wydłużenie przy zerwaniu w %	345—400	250—380
Współczynnik przy 300% wydłużenia w kG/cm ²	112±4	140±4
Wydłużenie szczątkowe (200%)	11	7
Wytrzymałość na rozdarcie w kG/cm ²	44±1	42±1

Temperatura wulkanizacji 165°C

czas wulkanizacji 30 minut

Przykład V. Kopolimer etylenowo-propylenowy miesza się z nadtlenkiem kumylu i alkoholem furfurylowym w mieszalniku obrotowym w temperaturze pokojowej.

5 Tablica V podaje skład mieszanin i właściwości mechaniczne zwulkanizowanego produktu w porównaniu z podobną mieszaniną lecz zawierającą siarkę zamiast alkoholu furfurylowego.

10 Tablica V

	Części wagowe	Części wagowe
Kopolimer etylenowo-propylenowy	100	100
Nadtlenek kumylu	2,6	2,6
Alkohol furfurylowy	0,94	0,94
Siarka	—	0,3
Graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kG/cm ²	15,3	14
Wydłużenie przy zerwaniu w %	420—460	340—370
Współczynnik przy 300% wydłużenia w kG/cm ²	10,4	12
Wydłużenie szczątkowe w %	6	9
Wytrzymałość na rozdarcie w kG/cm ²	15	7
Stopień pęcznienia w CCl ₄ w %	7,55—7,40	6,35—6,38
Rozpuszczalność w CCl ₄ w %	10,8—10,5	7,8—8,1

temperatura wulkanizacji 165°

czas wulkanizacji 30 sekund

45 Przykład VI. Kopolimer etylenowo-propylenowy miesza się z sadzą piecową i wulkanizuje ze składnikami jak w przykładzie V.

50 Tablica VI podaje skład mieszanin i właściwości mechaniczne wulkanizowanego produktu w porównaniu z podobną mieszaniną lecz zawierającą siarkę zamiast alkoholu furfurylowego.

Tablica VI

	Części wagowe	Części wagowe
Kopolimer etylenowo-propylenowy	100	100
Sadza HAF	50	50
Nadtlenek kumylu	2,6	2,6
Alkohol furfurylowy	0,94	—
Siarka	—	0,3

	Części wagowe	Części wagowe
Graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kg/cm^2	126 ± 1	192 ± 11
Wydłużenie przy zerwaniu w %	440—470	250—380
Współczynnik przy 300% wydłużenia w kg/cm^2	65 ± 2	140 ± 4
Wytrzymałość na rozdarcie w kg/cm^2	43 ± 2	42 ± 1

temperatura wulkanizacji 165°

czas wulkanizacji 30 sekund

Przykład VII. Kopolimer etylenowo-propylenowy miesza się z nadtlenkiem kumylu i furylem w mieszalniku obrotowym w temperaturze pokojowej.

Tablica VII podaje skład mieszanin i mechaniczne właściwości zwulkanizowanego produktu w porównaniu z podobną mieszaniną lecz zawierającą siarkę zamiast furylu.

Tablica VII

	Części wagowe	Części wagowe
Kopolimer etylenowo-propylenowy	100	100
Nadtlenek kumylu	2,6	2,6
Furyl	—	0,91
Siarka	0,3	—
Graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kg/cm^2	14	12
Wydłużenie przy zerwaniu w %	340—370	310—350
Współczynnik przy 300% wydłużenia w kg/cm^2	12	10
Wydłużenie szczątkowe (100%, w %)	9	6
Wytrzymałość na rozdarcie w kg/cm^2	7	8
Stopień pęcznienia w CCl_4 w %	6,36	6,34
Rozpuszczalność w CCl_4 w %	7,95	12

temperatura wulkanizacji 165°

czas wulkanizacji 30 minut

Przykład VIII. Kopolimer etylenowo-propylenowy miesza się z sadzą piecową i wulkanizuje ze składnikami jak w przykładzie VII.

Tablica VIII podaje skład mieszanin i właściwości mechaniczne zwulkanizowanego produktu w porównaniu z podobną mieszaniną lecz zawierającą siarkę zamiast furylu.

Tablica VIII

	Części wagowe	Części wagowe
Kopolimer etylenowo-propylenowy	100	100
Sadza HAF	50	50
Nadtlenek kumylu	2,6	2,6
Furyl	—	0,91
Siarka	0,3	—
Graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kg/cm^2	192 ± 11	170 ± 6
Wydłużenie przy zerwaniu w %	350—380	485—490
Współczynnik przy 300% wydłużenia w kg/cm^2	140 ± 4	83 ± 5
Wydłużenie szczątkowe (100%) w %	7	13
Wytrzymałość na rozdarcie	42 ± 1	63 ± 3

temperatura wulkanizacji 165°

czas wulkanizacji 30 minut

Przykład IX. Tablica IX podaje wyniki osiągnięte przy zastosowaniu jako akceptorów rodników innych czynników znanych w literaturze w porównaniu z wynikami osiągniętymi przy zastosowaniu furfurołu według wynalazku.

Tablica IX

	C z ę ś c i w a g o w e					
Kopolimer etylenowo-propylenowy	100	100	100	100	100	100
nadtlenek kumylu	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
furfurol	0,92	—	—	—	—	—
dwubenzo GHF (dwubenzoiłop-dwuoksym chinonu)	—	0,34	—	—	—	—
GHF (p-dwuoksym chinonu)	—	—	1,3	—	—	—
benzochinon	—	—	—	1,1	—	—
NN'-p-fenylenodwumaleimid	—	—	—	—	2,5	—
aktywator OC (trójalliloester kwasu cyjanurowego)	—	—	—	—	—	2,4
graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kG/cm ²	14	12	13,3	16 $\pm$ 2	5,8 $\pm$ 1	18
wydłużenie przy zerwaniu w %	320/370	150/185	400/430	470/600	80/145	455/465
współczynnik przy 300 % wydłużenia w kG/cm ²	12	—	8,8	8,5	—	10
wydłużenie szczątkowe (200%)	R	R	22	14	R	17
wydłużenie szczątkowe (100%)	5	4	—	—	R	—
wytrzymałość na rozdarcie w kG/cm ²	7,1	7,8	8,5	7,7	7,3	8
stopień pęcznienia w CCl ₄ w %	6,32-6,42	4,98-5,09	7,42-7,41	7,52-7,35	6,88-6,81	11,8
trwałość w CCl ₄ w %	9,8	9,5-10,2	16-16,5	14,8-15,6	12,6-12,3	7,63

Temperatura wulkanizacji 165°C

Czas wulkanizacji 30 minut

Przykład X. Tablica X podaje właściwości mechaniczne, stopień pęcznienia i rozpuszczalność w CCl₄ w równowadze w temperaturze 30°C zwulkanizowanych produktów wytworzonych przez wulkanizację kopolimeru etylenowo-propylenowego o plastyczności Mooney'a (ML 1 ÷ 4 w temperaturze 100°C) = 45, z nadtlenkiem kumylu i furfurolu w różnych ilościach.

R oznacza zerwanie

Pierwsza kolumna podaje jako porównanie wynik osiągnięty przez zastosowanie optymalnej ilości siarki jako czynnika pomocniczego.

Tablica XI podaje właściwości mechaniczne zwulkanizowanych produktów zawierających furfurol w różnych ilościach wzmocnionych 50 częściami procentowymi sadzy HAF. Podane są tu również wyniki testu porównawczego z siarką jako czynnikiem pomocniczym.

Tablica X

	C z ę ś c i w a g o w e					
Kopolimer etylenowo-propylenowy	100	100	100	100	100	100
nadtlenek kumylu	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
siarka	0,3	—	—	—	—	—
furfurol	—	0,46	—	—	—	—
furfurol	—	—	0,92	—	—	—
furfurol	—	—	—	1,38	—	—
furfurol	—	—	—	—	1,84	—
furfurol	—	—	—	—	—	2,76
Graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kg/cm^2	13,1	13,1	12,3	13 ± 1	14 ± 1	12,7
wydłużenie przy zerwaniu w %	340-370	330-390	220-290	280-300	265-310	245-310
współczynnik przy 100 % wydłużenia w kg/cm^2	—	—	7	6,6	6,8	6,8
współczynnik przy 300 % wydłużenia w kg/cm^2	11,6	10,7	—	14	15	13,7
trwałe odkształcenie (100 %)	6,5	8	6	6	6	zerwanie
stopień pęcznienia w CCl_4 w %	6,45-6,44	7,10-7,24	6,12-6,18	5,86-5,62	5,95-5,88	5,80-5,90
rozpuszczalność w CCl_4 w %	10,9-10,6	9,22-9,32	9,84-9,60	9,32-8,95	8,25-8,47	9,10-9,05

Temperatura wulkanizacji 165°C

czas wulkanizacji

30 minut

Tablica XI

	C z ę ś c i w a g o w e				
Kopolimer etylenowo-propylenowy	100	100	100	100	100
sadza HAF	50	50	50	50	50
nadtlenek kumylu	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
siarka	0,3	—	—	—	—
furfurol	—	0,46	0,92	1,38	1,84
graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kg/cm^2	192 ± 11	181 ± 10	170 ± 6	153 ± 4	183 ± 7
wydłużenie przy zerwaniu w %	350-380	390-450	400-410	385-420	470-500
współczynnik przy 300 % wydłużenia w kg/cm^2	140 ± 4	89 ± 2	109 ± 3	90 ± 5	78 ± 2
trwałe odkształcenie (200 %)	7	11	11,9	10,5	11
wytrzymałość na rozdarcie w kg/cm^2	42 ± 1	37	44 ± 4	35 ± 1	46

Temperatura wulkanizacji 165°C

czas wulkanizacji

30 minut

Przykład XI. 100 części kopolimeru etylenowo-propylenowego (w stosunku molowym 50:50 i o plastyczności Mooney'a M1 (1÷4) w temperaturze 100°C = 35) miesza się w mieszalniku obrotowym z 50 częściami sadzy HAF, 6,75 częściami 40%-owego nadtlenu dwukumylu i 0,6 część azyny furfurołu.

Mieszaninę wulkanizuje się w temperaturze 165°C przez 40 minut.

Otrzymuje się zwulkanizowaną próbkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	181 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	400 %
współczynnik przy 300 % wydłużenia	125 kG/cm ²
trwałe odkształcenie (200%)	20%

Zapach wytworzonych zwulkanizowanych arkuszy, jak wspomniano wyżej, jest znacznie mniej intensywny i znacznie przyjemniejszy niż zapach produktów wytworzonych z podobnych mieszanin, lecz w których azynę zastąpiono siarką.

Przykłady XII—XV. Postępując jak w przykładzie XI, 100 części kopolimeru etylenowo-propylenowego (w stosunku molowym 50:50 i o lepkości Mooney'a ML (1÷4) w temperaturze 100°C = 35 miesza się z 50 częściami sadzy HAF, 4,5 częściami 40%-owego alfa-alfa' — dwu (III rząd. nadtlenu-butylu)-dwuizopropylobenzenu i azyną furfurołu w różnych ilościach.

Właściwości wytworzonych produktów zwulkanizowanych, w zależności od zawartości azyny, podaje następująca tablica:

Przykłady	12	13	14	15
części azyny furfurołu	0,3	0,45	0,6	0,75
wytrzymałość na rozciąganie w kG/cm ²	175	174	194	183
wydłużenie przy zerwaniu w %	400	360	400	400
współczynnik przy 300 % wydłużenia w kG/cm ²	112	132	130	124
trwałe odkształcenie (200%) w %	12	9	10	12,5

Wszystkie powyższe produkty zwulkanizowane wydzielają małointensywny i nieprzykry zapach, w porównaniu z zapachem zwulkanizowanych produktów wytworzonych z takich samych mieszanin, lecz w których azynę furfurołu zastąpiono siarką.

Przykłady XVI—XX. 100 części kopolimeru etylenowo-propylenowego (w stosunku molowym 50:50) miesza się w mieszalniku obrotowym z 50 częściami sadzy HAF, 4,5 częściami 40%-owego alfa-alfa' — dwa (III rząd. nadtlenu-butylu)-dwuizopropylobenzen i dwufurfurylideno-acetonom w różnych ilościach.

Właściwości wytworzonych produktów zwulkanizowanych podaje tablica XII, w zależności od różnych proporcji koagentu (warunki wulkanizacji: temperatura 165°C, czas 30 minut).

Przykłady XXI—XXII. Postępując jak w przykładach XVI—XX dodaje się do takiej samej mieszaniny wulkanizacyjnej β — (alfa-furylo) akroleinę w różnych ilościach zamiast dwufurfurylidenoacetonu.

Po wulkanizacji (w temperaturze 160°C, w czasie 40 minut) uzyskano następujące dane:

części β — (alfa-furylo) akroleiny	0,45	0,6
graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kG/cm ²	165	178
wydłużenie przy zerwaniu w %	360	400
współczynnik przy 300 % wydłużenia	128	116
współczynnik przy 200 % wydłużenia	58	47

Przykłady XXIII—XXVI. Postępując jak w przykładach XVI—XX, 100 części kopolimeru etylenowo-propylenowego miesza się z 50 częściami sadzy HAF, 4,6 częściami alfa-alfa' — dwa (III rząd. nadtlenu-butylu)-dwuizopropylobenzenu i 1,9 — dwu-(alfa-furylo)-5-keto — nonatetranem — 1,3,6,8 (4) (w różnych ilościach) zamiast dwu — furfurylidenoacetonu.

Wyniki wulkanizacji (w temperaturze 160°C, w czasie 40 minut) podaje tablica XIII.

Tablica XII

Przykłady	16	17	18	19	20
części siarki	—	—	—	—	0,32
części dwufurfurylidenoacetonu	0,3	0,45	0,6	0,75	—
graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kG/cm ²	175	171	173	175	200
wydłużenie przy zerwaniu w %	400	340	320	320	400
współczynnik przy 300 % wydłużenia	120	149	154	153	133
współczynnik przy 200% wydłużenia	54	66	75	73	—

Tablica XIII

Przykłady	23	24	25	26
części związku (4)	0,3	0,6	0,75	0,9
graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kG/cm ²	159	175	180	180
wydłużenie przy zerwaniu w %	380	340	320	340
współczynnik przy 300 % wydłużenia	120	146	156	146
współczynnik przy 200 % wydłużenia	60	74	76	73

Przykłady XXVII–XXVIII. Stosując taką samą mieszaninę i postępując jak w przykładach XVI–XX, stosuje się furfurylidenoaceton jako koagent zamiast dwufurfurylidenoacetonu.

Przykłady	27	28
części furfurylidenoacetonu	0,45	0,6
graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kG/cm ²	175	190
wydłużenie przy zerwaniu w %	360	380
współczynnik przy 300 % wydłużenia	142	139
współczynnik przy 200 % wydłużenia	70	66

Przykład XXIX. Stosując taką samą mieszaninę i postępując jak w przykładach XVI–XX, stosuje się 1-(alfa-furylo) – 5-ketodien-1,3 jako koagent zamiast dwufurfurylidenoacetonu.

Osiągnięte wyniki po wulkanizacji:

1 – (alfa-furylo) – 5 – ketodien-1,3	0,75 części
graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kG/cm ²	182 „
wydłużenie przy zerwaniu	360 „
współczynnik przy 300 % wydłużenia	143 „
współczynnik przy 200 % wydłużenia	67 „

Przykład XXX. Stosując taką samą mieszaninę i postępując jak w przykładach XVI–XX, stosuje się produkt kondensacji β – (alfa-furylo) – akroleiny i cyklopentanonu zamiast dwufurfurylidenoacetonu.

Osiągnięte wyniki po wulkanizacji:

cyklopentanon	0,3 części	0,75 części
graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kG/cm ²	167 „	189 „
wydłużenie przy zerwaniu w %	360 „	340 „
współczynnik przy 300 % wydłużenia	129 „	150 „
współczynnik przy 200 % wydłużenia	65 „	78 „

Przykład XXXI. Stosując taką samą mieszaninę i postępując jak w przykładach XVI–XX, stosuje się produkt kondensacji β – (alfa-furylo) – akroleiny i cykloheksanonu jako koagent nadtlenu, zamiast dwufurfurylidenoacetonu.

Osiągnięte wyniki po wulkanizacji:

cykloheksanon	0,3 części	0,45 części
graniczna wytrzymałość na rozciąganie w kG/cm ²	164 „	170 „
wydłużenie przy zerwaniu	340 „	320 „
współczynnik przy 300 % wydłużenia	131 „	147 „
współczynnik przy 200 % wydłużenia	66 „	69 „

Zastrzeżenia patentowe

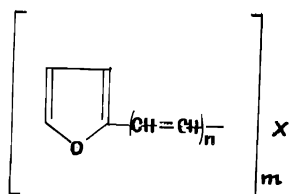
1. Dające się wulkanizować kompozycje składające się z polimeru lub kopolimeru olefin, nadtlenu organicznego jako inicjatora polimerizacji rodnikowej, akceptora wolnych rodników i ewentualnie napelnacza aktywnego, **znamiennie tym**, że jako akceptor zawierają pochodną furanu w ilości 0,1 – 10 % wagowych polimeru lub kopolimeru.
2. Kompozycje według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że jako pochodną furanu zawierają furfurol, alkohol furfurylowy, kwas pirośluzowy, furfuramid, furyl lub związek o wzorze 1, w którym X oznacza organiczny rodnik zawierający grupę elektroujemną taką jak -CHO, -COOH, -CONH₂, -CN, -NO₂, -COOCO-, -CCOR, -CO-, -CH₂COCH₂COOR i -CH(COOR)₂, przy czym R oznacza rodnik alkilowy lub aryłowy, n oznacza 1 lub 2, m oznacza liczbę wolnych wartościowości rodnika X.
3. Kompozycje według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że zawierają pochodną furanu, która ma we wzorze strukturalnym grupę azynową (-C=N-N=C-), w której R₁ i R₂ wybiera się spośród



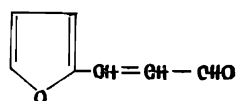
- śródo wodoru i rodników alkilowych lub cykloalkilowych.
4. Kompozycje według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że jako związek zawierający grupę azynową zawierają azynę aldehydu furfurolowego.
5. Kompozycje według zastrz. 2, **znamiennie tym**, że jako pochodną furanu posiadającą wiązania nienasycone zawierają β – (alfa-furylo) – akroleinę, 5 (alfa-furylo)-pentadienol (alfa-furylo) – akrylamid, (alfa-furylo)-akrylonitryl, kwas β – (alfa-furylo)-akrylowy i jego estry, dwufurfurylidenoaceton, 1-(alfa-furylo) 5-ketodien-1,3, 1,9-dwu-(alfa-furylo)-5-oksynonate-trien-1,3,6,8, alfa-etylo- β -(alfa-furylo)-akroleinę, estry kwasu furfurylidenomalonowego, furfurylidenoaceton lub produkty kondensacji β -(alfa-furylo) – akroleiny z cyklicznymi ketonami.
6. Kompozycje według zastrz. 1 **znamiennie tym**, że zawierają pochodną furanu w ilości 0,5 – 5 % wagowych w stosunku do polimeru lub kopolimeru olefin.
7. Kompozycje według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że zawierają nadtlenuk organiczny w ilości 0,1 – 20 % wagowych w stosunku do polimeru lub kopolimeru olefin.

8. Kompozycje według zastrz. 1, **znamiennie tym**,
że jako polimer zawiera polietylen, polipropy-
len lub polibuten.
9. Kompozycje według zastrz. 1, **znamiennie tym**,
że jako kopolimer zawierają kopolimer etyle-

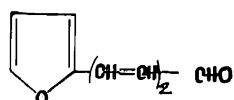
- nowo-propylenowy lub kopolimer etylenowo-
-butenowy.
10. Kompozycje według zastrz. 9, **znamiennie tym**,
że zawierają kopolimery o ciężarze cząsteczko-
wym większym niż 60.000, korzystnie w grani-
cach 80.000 — 800.000 i o zawartości molowej
etylenu w granicach 20 — 70 %.



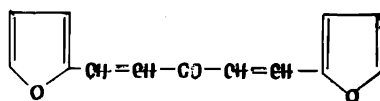
WZÓR 1



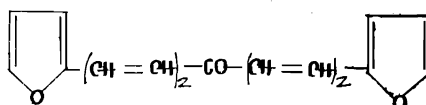
WZÓR 2



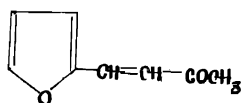
WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6