

cost 24/00



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 44782

Kl. 39-b, 22/06

39 b, 27/00

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

### Sposób wytwarzania wulkanizowanych produktów z liniowych, zasadniczo bezpostaciowych polimerów $\alpha$ -olefinów lub kopolimerów $\alpha$ -olefinów

Patent trwa od dnia 22 stycznia 1959 r.

Pierwszeństwo: 2 grudnia 1957 r. (Włochy).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wulkanizowanych elastomerów o dobrych właściwościach mechanicznych, z liniowych zasadniczo bezpostaciowych polimerów i kopolimerów  $\alpha$ -olefinów, w szczególności kopolimerów propylenu i (albo) butenu samych z sobą i (albo) z etylenem.

Specjalne korzyści wynikające ze stosowania sposobu według wynalazku wynikają z możliwości otrzymania zadowalających wyników prostszą metodą, niż dotąd to było możliwe.

Wytwarzanie liniowych, zasadniczo bezpostaciowych, wysokocząsteczkowych polimerów  $\alpha$ -olefinów i kopolimerów  $\alpha$ -olefinów samych ze sobą i (albo) z etylenem i przetwarzanie tych produktów, w szczególności kopolimerów, w wulkanizowane produkty opisano we wcześniejszych patentach.

Na przykład liniowe, zasadniczo bezpostacio-

we polimery otrzymywane przez polimeryzację monomerów olefinów lub mieszanin monomerów w obecności katalizatorów, otrzymywanych ze związków metalu przejściowego, w szczególności związków tytanu i wanadu i związków alkiloglinowych, można wulkanizować za pomocą różnych sposobów, opartych na wprowadzaniu różnych grup funkcyjnych do mikrocząsteczki lub przez szczepienie w niej różnych związków, które mogą być polimeryzowane za pomocą mechanizmu rodnikowego, po czym następuje zwykły proces wulkanizacji.

Takie procesy prowadzące do wytwarzania wulkanizowanych produktów, posiadających cenne właściwości, wykazują niedogodności wynikające z kilku stadiów procesu i stosowania licznych reagentów co sprawia, że są one skomplikowane i kosztowne.

Stwierdzono, że w odpowiednich warunkach można otrzymywać wulkanizowane elastomery z liniowych zasadniczo bezpostaciowych polimerów  $\alpha$ -olefinów i kopolimerów  $\alpha$ -olefinów samych ze sobą i (albo) z etylenem, przez działanie w stosunkowo wysokich temperaturach tylko inicjatorami rodnikowymi. Przez inicjatory rodnikowe rozumie się związki zdolne do termicznego rozkładu z utworzeniem w pierwszym stadium wolnych rodników. Mechanizm tej wulkanizacji można wytłumaczyć (patrz załączony rysunek) zakładając, że rodniki utworzone przez termiczny rozkład inicjatora (1), powodują przez odcignięcie atomów wodoru, przeważnie związanych z atomami 3-rzędowego węgla tworzenia się pobudzonych rodników w łańcuchach kopolimeru (2), które to rodniki kolejno wysycają się nawzajem, prowadząc w ten sposób do utworzenia wiązań węgla z węglem między łańcuchami i przez to do wulkanizacji (3).

Czasem dodatkowo oprócz tych reakcji zachodzą innego rodzaju reakcje rodnikowe. Są one niepożądane ponieważ nie prowadzą do utworzenia chemicznych wiązań pomiędzy cząsteczkami polimeru, lecz zużywają inicjator nie dopuszczając do użycia go w mechanizmie poprzecznego wiązania.

Takimi reakcjami są na przykład rozkład inicjatora spowodowany przez jego własne rodniki lub przez rodniki wzbudzone w polimerze, reakcja pomiędzy dwoma rodnikami inicjatora lub przyłączenie rodnika polimeru do rodnika inicjatora z utworzeniem trwałych związków, ponadto może zdarzyć się że cząsteczka polimeru zostaje rozszczepiona w miejscu, w którym rodnik zostaje wzbudzony, dając w rezultacie rozpad polimeru.

Idealne warunki omawianej wulkanizacji mają miejsce wówczas, gdy rozkład termiczny inicjatora na rodniki następuje w temperaturze co najmniej 130°C, w której polimer lub kopolimer nabywa dostatecznego stopnia plastyczności do jednorodnego rozprzodzenia inicjatora w formie i gdy na każdy utworzony rodnik przypada wzbudzony rodnik w polimerze.

Jak już wspomniano, zależnie od warunków reakcji i rodzaju użytego inicjatora mogą czasem zachodzić wtórne reakcje obniżające „wydajność tworzenia się wiązań poprzecznych”.

Przez „wydajność tworzenia się wiązań poprzecznych” rozumie się stosunek stopnia doświadczonego tworzenia się wiązań poprzecznych do teoretycznego. Pierwszy (I. O. Flory, „Principles of Polymer Chemistry”, 1953, str.

45a) wyraża się tą częścią jednostek monomerycznych, która rzeczywiście bierze udział w tworzeniu wiązań poprzecznych, podczas gdy drugi stanowi wartość tej samej frakcji, przyjmując, że inicjator zachowuje się idealnie to jest zakładając, że obecność każdego potencjału rodnika w inicjatorze powoduje tworzenia się pobudzonego rodnika w polimerze i że te wszystkie pobudzone rodniki łączą się parami tworząc mostki poprzecznych wiązań.

Zdolność inicjatora wulkanizowania polimerów zależy wskutek tego od różnych czynników, spośród których głównymi są: temperatura rozkładu, to jest temperatura w której inicjator zaczyna tworzyć rodniki z widoczną szybkością, szybkość rozkładu w danej temperaturze i w końcu zdolność do reakcji utworzonych rodników w odniesieniu do związków pochodzących od nich.

Tak więc nie wszystkie inicjatory są zdolne do dawania wulkanizowanych produktów przez reakcję z polimerami. Udowodnione, że niektóre z nich takie jak siarczki i polisarczki są nieskuteczne. Inne związki takie jak związki azowe, które wytwarzają prócz związków utworzonych przez pierwszy rozkład związki azowe, nie mogą być stosowane ponieważ powodują powstawanie pęcherzyków. Z drugiej strony organiczne nadzwiązki są zdolne do powodowania poprzecznych wiązań polimerów, wytwarzając wulkanizowane produkty, posiadające dobre właściwości mechaniczne, pod warunkiem, że w temperaturze kształtowania, szybkość rozkładu nie jest tak wysoka, aby wywoływać przewulkanizowanie.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wulkanizowanych produktów z liniowych zasadniczo bezpostaciowych polimerów  $\alpha$ -olefinów lub kopolimerów  $\alpha$ -olefinów samych ze sobą i (lub) z etylenem, polegający na mieszaniu polimeru lub kopolimeru z ograniczonym nadzwiązkiem i ogrzewaniu do temperatury 130—180°C.

Korzystnie tym nadzwiązkiem organicznym jest nadtlenek alkilowy, alkiloarylowy lub arylowy albo nadester.

Wśród tych związków znajdują się na przykład nadtlenki benzoilu i ftalilu, dwunadbenzoesan III rząd. butylu, dwunadbursztynian-, dwunadmaleinian-, lub dwunadftalan III rząd. butylu, 2,2'-bis-(III rząd. butylonadtleno)-butan i szczególnie nadtlenki III rząd. alkilów lub alkiloarylów, na przykład nadtlenki III rząd. amylu, III rząd. butylu lub kumylu, jak i związki nadtlenowe, powstające przez podstawienie

w tych ostatnich jednego lub kilku atomów wodoru innymi atomami lub grupami, np. chlorem, grupami chlorosulfonowymi albo wolnymi lub zobojętnionymi grupami sulfonowymi, których obecność znacznie obniża lotność w porównaniu z lotnością związków nie podstawionych.

Korzystnie jest stosować nadzwiazek w ilości 0,5—10% w stosunku do ciężaru polimeru lub kopolimeru.

Cechą charakterystyczną wynalazku jest, że można dodawać siarkę, selen lub telur oraz ich mieszaniny, lub związek o charakterze chinonu, taki jak p-benzochin, 0,0'-dwubenzozoilo-p-chinonodwuoksym i p-nitrozofenol do mieszaniny i w ten sposób uzyskiwać znaczne zwiększenie wydajności tworzenia się wiązań poprzecznych podczas wulkanizacji. Korzystne jest dodawanie tych związków w ilości 0,1—3% w stosunku do wagi polimeru lub kopolimeru.

To powoduje w praktyce w porównaniu z wulkanizacją przeprowadzaną z samym tylko nadzwiazkiem, godne uwagi polepszenia wszystkich mechanicznych właściwości produktu, w szczególności wytrzymałości na rozciąganie i skłonności do trwałego odkształcania. Ponadto siarka w zależności od stosowanego stężenia ma wpływ przyspieszający lub opóźniający proces wulkanizacji.

Obecność siarki lub innych aktywatorów umożliwia także używanie mniejszych ilości nadtlentków, w celu otrzymania wulkanizowanych produktów, o danych właściwościach.

Zaobserwowano, że przez dodawanie tych aktywatorów, a w szczególności siarki, można otrzymywać korzystne wyniki z niektórymi kopolimerami, które prawdopodobnie z powodu budowy, zależnej na przykład od wysokiej zawartości propylenu lub niskiego ciężaru cząsteczkowego, dają niską wydajność wiązań poprzecznych, jeśli działa się samym tylko nadzwiazkiem.

Nie jest łatwym podanie wyjaśnienia mechanizmu reagowania tych aktywatorów jednakże przypuszcza się, że zapobiegają one niektórym ubocznym reakcjom, a sprzyjają głównej reakcji tworzenia się wiązań poprzecznych, w której biorą czynny udział. To, że siarka na przykład uczestniczy w reakcji wulkanizowania okazało się z faktu, że znaczna ilość użytej siarki zostaje chemicznie związana w polimerze i nie można jej ekstrahować rozpuszczalnikami.

Dodanie wulkanizacyjnych inicjatorów rodnikowych (oraz ewentualnie siarki i innych aktywatorów) do polimeru i następnie ogrzewanie

wystarcza do spowodowania powstawania wiązań poprzecznych, lecz w nieobecności wypełniaczy wzmacniających otrzymuje się produkty o niskiej wytrzymałości na rozciąganie. Według wynalazku korzystne jest dodawanie sadzy lub innych wypełniaczy w ilościach dających się połączyć z kopolimerem, ażeby otrzymać optymalne właściwości mechaniczne.

Ilość dodawanego nadzwiazku waha się, jak już podano, od 0,5 do 10% wagowych, podczas gdy dodatek siarki lub związku chinonu wynosi około 0,1—3%. Najbardziej nadającymi się polimerami są zasadniczo bezpostaciowy propylen i polibuten, a najbardziej nadającymi się kopolimerami są kopolimery zawierające do 80% molowych etylenu, przy czym resztę stanowi propylen, buten lub ich mieszaniny.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek. W tych przykładach badania na rozciąganie wulkanizowanych produktów prowadzone według ASTM D 412, na próbkach typu C, otrzymywanych z arkuszy 100×100×1 mm przez poddawanie tych próbek naprężeniu z szybkości rozsuwania uchwytów 500 mm na minutę. Oznaczenie odkształcenia trwałego przeprowadzono na próbkach o użytecznej rozciągliwości 5 mm, które utrzymywano pod naprężeniem przy 200%-owym wydłużeniu przez 1 godzinę, następnie uwalniano od naprężenia i po 1 minucie oznaczono ich długość.

Współczynnik sprężystości jest wartością naprężenia przy 300%-owym wydłużeniu.

Stopień przenikania oznaczono przez spęcznianie próbek w czterochlorku węgla w temperaturze 30°C, aż do osiągnięcia równowagi i obliczenia objętościowego stosunku pęcznienia według następującego wzoru:

$$SD = 1 + \frac{\text{ciężar pochłoniętego rozpuszczalnika}}{\text{ciężar suchego polimeru}}$$

gęstość suchego polimeru

gęstość rozpuszczalnika

Przykład I. 100 części kopolimeru etylenowo-propylenowego o ciężarze cząsteczkowym 677000, zawierającego 65% molowych propylenu wymieszano w mieszalniku walcowym z 30 częściami sadzy SRF (semireinforenig furnace), 2 częściami siarki i 5 częściami nadbenzoesanu III rząd. butylu w 5 częściach ftalanu dwuoktylu.

Produkt wulkanizowany w prasie w temperaturze 150°C przez 25 minut posiadał następujące właściwości:

|                                                        |     |
|--------------------------------------------------------|-----|
| wytrzymałość na rozciąganie kg/cm <sup>2</sup>         | 104 |
| wydłużenie przy zerwaniu %                             | 400 |
| współczynnik sprężystości przy 300%<br>owym wydłużeniu | 50  |
| trwałe odkształcenie % przy 200%                       | 3   |

Przykład II. 100 części kopolimeru etylenowo-propylenowego o ciężarze cząsteczkowym 270000 i zawartości 40% molowych propylenu, zmieszano z 50 częściami sadzy SFR, 2 częściami siarki i 5 częściami nadbenzoesanu III rzęd. butylu w 5 częściach ftalanu dwuoktylu. Mieszanina wulkanizowana w prasie, w temperaturze 150°C przez 25 minut posiadała następujące właściwości:

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| wytrzymałość na rozciąganie kg/cm <sup>2</sup>            | 150 |
| wydłużenie przy zerwaniu %                                | 340 |
| współczynnik sprężystości przy 300%<br>kg/cm <sup>2</sup> | 95  |
| trwałe odkształcenie % przy 200%                          | 12  |

Przykład III. 100 części takiego samego kopolimeru jak w przykładzie I, zmieszanych z 32 częściami sadzy SFR, 0,5 częściami siarki i 2 częściami nadbenzoesanu III rzęd. butylu, wulkanizowanego w prasie w temperaturze 150°C przez 25 minut otrzymując produkt o następujących właściwościach:

|                                                |     |
|------------------------------------------------|-----|
| wytrzymałość na rozciąganie kg/cm <sup>2</sup> | 95  |
| wydłużenie przy zerwaniu %                     | 400 |
| współczynnik przy 300% kg/cm <sup>2</sup>      | 46  |
| trwałe odkształcenie przy 200% %               | 13  |

Przykład IV. 100 części kopolimeru etylenowo-propylenowego z przykładu II, zmieszano z 50 częściami sadzy SFR i 4 częściami nadbenzoesanu III rzęd. butylu i następnie wulkanizowano w temperaturze 160°C przez 20 minut otrzymując produkt o następujących właściwościach:

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| wytrzymałość na rozciąganie kg/cm <sup>2</sup>            | 85  |
| wydłużenie przy zerwaniu %                                | 350 |
| współczynnik sprężystości przy 300%<br>kg/cm <sup>2</sup> | 65  |
| trwałe odkształcenie przy 200% %                          | 22  |

Przykład V. 100 części kopolimeru, zawierającego 45% molowych etylenu, 40% molowych propylenu i 15% molowych butanu -1, o ciężarze cząsteczkowym 180000 zmieszano z 30 częściami sadzy SRF, 2 częściami siarki i 5 częściami nadbenzoesanu III rzęd. butylu we ftalanie dwumetylu, a następnie wulkanizowano w temperaturze 160°C przez 30 minut, otrzymując w ten sposób produkt o następujących właściwościach:

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| wytrzymałość na rozciąganie kg/cm <sup>2</sup>            | 112 |
| wydłużenie przy zerwaniu %                                | 410 |
| współczynnik sprężystości przy 300%<br>kg/cm <sup>2</sup> | 60  |

trwałe odkształcenie przy 200% % 10

Przykład VI. Etylenowo-propylenowy kopolimer z przykładu II wulkanizowano z nadtlenkiem benzoilu, stosując na 100 części kopolimeru:

|                    |        |       |       |
|--------------------|--------|-------|-------|
| nadtlenku benzoilu | części | 2     | 2     |
| siarki             | części | 2     | 2     |
| w temperaturze     | O°C    | 150°C | 150°C |
| przez              | minut  | 20    | 20    |

Tak otrzymane produkty posiadały następujące właściwości:

|                                                            |      |        |
|------------------------------------------------------------|------|--------|
| wytrzymałość na rozciąganie kg/cm <sup>2</sup>             | 36   | 36     |
| współczynnik sprężystości<br>przy 300%                     | 25   | —      |
| wydłużenie przy zerwaniu %                                 | 440  | 240    |
| trwałe odkształcenie przy 200% %                           | 43   | 14     |
| stopień spęczenia                                          | 9,8  | 5,1    |
| rzeczywisty stopień wytworzenia<br>się wiązań poprzecznych | 0,14 | 0,61   |
| teoretyczny stopień wytworzenia<br>się wiązań poprzecznych | 0,58 | 0,58   |
| wydajność tworzenia się wiązań<br>poprzecznych             | %    | 24 105 |

Przykład VII. Ten sam kopolimer wulkanizowano z nadbenzoesanem III rzęd. butylu, używając na 100 części polimeru:

|                                          |     |       |     |     |     |
|------------------------------------------|-----|-------|-----|-----|-----|
| nadbenzoesanu                            | 2   | 2     | 2   | 2   | 2   |
| siarki                                   | —   | 0,5   | —   | —   | —   |
| p-benzochinonu                           | —   | —     | 1   | —   | —   |
| 0,0'dwubenzozilo-p-<br>chinono-dwuoksymu | —   | —     | —   | 3   | —   |
| p-nitrozofenolu                          | —   | —     | —   | —   | 0,6 |
| w temperaturze                           | O°C | 150°C | 150 | 150 | 150 |
| przez minut                              | 20  | 20    | 20  | 20  | 20  |

Otrzymane produkty posiadały następujące właściwości:

|                                                            |      |      |      |      |      |
|------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| wytrzymałość na rozciąganie<br>kg/cm <sup>2</sup>          | 23   | 20   | 24   | 19   | 16   |
| wydłużenie przy zerwaniu<br>%                              | 550  | 400  | 320  | 300  | 300  |
| współczynnik sprężystości<br>przy 300%                     | 12   | 15   | 22   | 19   | 16   |
| trwałe odkształcenie przy<br>200%                          | %    | 31   | 10   | 14   | 14   |
| stopień spęczenia                                          | 7,5  | 5,3  | 4,7  | 5,1  | 5,0  |
| rzeczywisty stopień wytworzenia się wiązań<br>poprzecznych | 0,26 | 0,58 | 0,74 | 0,62 | 0,66 |
| teoretyczny stopień wytworzenia się wiązań<br>poprzecznych | 0,72 | 0,72 | 0,72 | 0,72 | 0,72 |
| wydajność tworzenia się wiązań<br>poprzecznych             | %    | 36   | 80   | 102  | 86   |
|                                                            |      | 92   |      |      |      |

Przykład VIII. 100 części kopolimeru etylenowo-propylenowego o ciężarze cząsteczkowym 190000, zawierającego około 60% molowych propylenu, zmieszano z 50 częściami

krzemionki, 1,2 częściami siarki, 4 częściami nadtlenu benzoilu i 4 częściami fosforanu trójkotylu, po czym mieszaninę wulkanizowano w temperaturze 150°C przez 20 minut.

Otrzymano produkt o następujących właściwościach:

|                                |                    |     |
|--------------------------------|--------------------|-----|
| wytrzymałość na rozciąganie    | kg/cm <sup>2</sup> | 150 |
| wydłużenie przy zerwaniu       | %                  | 640 |
| współczynnik przy 300%         | kg/cm <sup>2</sup> | 40  |
| trwałe odkształcenie przy 200% | %                  | 18  |

Przykład IX. 100 części kopolimeru etylenowopropylenowego o ciężarze cząsteczkowym 350000 i zawartości 30% molowych propylenu, zmieszano z 45 częściami sadzy ISAF (intermediate super abrasion furnace), 1 częścią siarki i 4 częściami nadtlenu kumylu.

Wulkanizowany produkt (w temperaturze 155°C przez 30 minut) posiadał następujące właściwości:

|                                                     |                    |     |
|-----------------------------------------------------|--------------------|-----|
| wytrzymałość na rozciąganie                         | kg/cm <sup>2</sup> | 230 |
| wydłużenie przy zerwaniu                            | %                  | 510 |
| współczynnik sprężystości przy 300%-owym wydłużeniu | kg/cm <sup>2</sup> | 110 |
| trwałe odkształcenie przy 200%                      | %                  | 7   |

Przykład X. 100 części kopolimeru z poprzedniego przykładu zmieszano z 45 częściami sadzy HAF (High abrasion furnace), 1 częścią siarki i 5 częściami nadtlenu III rząd. butylu.

Wulkanizowany produkt (w temperaturze 155°C przez 45 minut), posiadał następujące właściwości:

|                                                     |                    |     |
|-----------------------------------------------------|--------------------|-----|
| wytrzymałość na rozciąganie                         | kg/cm <sup>2</sup> | 270 |
| wydłużenie przy zerwaniu                            | %                  | 530 |
| współczynnik sprężystości przy 300%-owym wydłużeniu | kg/cm <sup>2</sup> | 100 |
| trwałe odkształcenie przy 200%                      | %                  | 7   |

Przykład XI. 100 części kopolimeru etylenowopropylenowego, zawierającego 57% molowych propylenu o ciężarze cząsteczkowym 175000 zmieszano z 50 częściami sadzy HAF i 4 częściami nadtlenu kumylu. Po wulkanizacji w prasie w temperaturze 155°C przez 30 minut, produkt wykazywał następujące właściwości:

|                                     |                    |     |
|-------------------------------------|--------------------|-----|
| wytrzymałość na rozciąganie         | kg/cm <sup>2</sup> | 150 |
| wydłużenie przy zerwaniu            | %                  | 410 |
| współczynnik sprężystości przy 300% | kg/cm <sup>2</sup> | 94  |
| trwałe odkształcenie przy 200%      | %                  | 12  |

Przykład XII. 100 części kopolimeru etylenowo-butenowego, o przeciętnym ciężarze czą-

steczkowym 720000 i zawartości 40% molowych butenu zmieszano z 40 częściami sadzy SRF, 2 częściami siarki i 3 częściami nadbenzoesanu III rząd. butylu.

Mieszaninę wulkanizowano w prasie przez 20 minut w temperaturze 150°C.

|                                                         |                    |     |
|---------------------------------------------------------|--------------------|-----|
| Wulkanizowany produkt posiadał następujące właściwości: |                    |     |
| wytrzymałość na rozciąganie                             | kg/cm <sup>2</sup> | 99  |
| wydłużenie przy zerwaniu                                | %                  | 430 |
| współczynnik sprężystości przy 300%                     | kg/cm <sup>2</sup> | 43  |
| trwałe odkształcenie przy 200%                          | %                  | 4   |

Przykład XIII. 100 części bezpostaciowego polipropylenu o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 560000, zmieszano z 50 częściami sadzy HAF i mieszaninę utrzymywano w prasie przez 2 godziny w temperaturze 160°C.

Następnie produkt zmieszano w walcach z 0,35 częściami siarki i 3 częściami nadtlenu kumylu.

Wulkanizację przeprowadzono w prasie w temperaturze 155°C przez 30 minut.

Wulkanizowany produkt posiadał następujące właściwości:

|                                     |                    |     |
|-------------------------------------|--------------------|-----|
| wytrzymałość na rozciąganie         | kg/cm <sup>2</sup> | 171 |
| wydłużenie przy zerwaniu            | %                  | 850 |
| współczynnik sprężystości przy 300% | kg/cm <sup>2</sup> | 46  |
| trwałe odkształcenie przy 200%      | %                  | 21  |

Przykład XIV. 100 części bezpostaciowego polibutenu o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 70000 zmieszano z 50 częściami sadzy HAF, 1 częścią siarki i 4 częściami nadtlenu kumylu.

Mieszaninę tę wulkanizowano w prasie przez 30 minut w temperaturze 150°C. Otrzymano produkt posiadający następujące właściwości:

|                                     |                    |     |
|-------------------------------------|--------------------|-----|
| wytrzymałość na rozciąganie         | kg/cm <sup>2</sup> | 125 |
| wydłużenie przy zerwaniu            | %                  | 750 |
| współczynnik sprężystości przy 300% | kg/cm <sup>2</sup> | 37  |
| trwałe odkształcenie przy 200%      | %                  | 25  |

Przykład XV. 100 części kopolimeru etylenowo-propylenowego, o zawartości 55% molowych propylenu i o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 210000, zmieszano z 50 częściami sadzy HAF, 0,35 częściami siarki i 3 częściami nadtlenu III rząd. butylu, w którym cztery atomy wodoru zostały podstawione przez chlor.

Mieszaninę wulkanizowano w prasie w temperaturze 160°C przez 45 minut, otrzymując

wulkanizowany produkt o następujących właściwościach:

|                                     |                    |     |
|-------------------------------------|--------------------|-----|
| wytrzymałość na rozciąganie         | kg/cm <sup>2</sup> | 250 |
| wydłużenie przy zerwaniu            | %                  | 500 |
| współczynnik sprężystości przy 300% | kg/cm <sup>2</sup> | 112 |
| trwałe odkształcenie przy 200%      | %                  | 10  |

Przykład XVI. 100 części kopolimeru z poprzedniego przykładu miesza się z 50 częściami sadzy HAF, 0,5 częściami siarki i 4 częściami nadtlenu III rzęd. butylu, w którym 1 atom wodoru został podstawiony przez grupę SO<sub>2</sub>Cl.

Mieszanina po wulkanizacji w temperaturze 155°C przez 45 minut posiadała następujące właściwości:

|                                     |                    |     |
|-------------------------------------|--------------------|-----|
| wytrzymałość na rozciąganie         | kg/cm <sup>2</sup> | 185 |
| wydłużenie przy zerwaniu            | %                  | 600 |
| współczynnik sprężystości przy 300% | kg/cm <sup>2</sup> | 75  |
| trwałe odkształcenie przy 200%      | %                  | 15  |

Przykład XVII. 100 części kopolimeru z przykładu IX zmieszano z 50 częściami sadzy HAF, 1 częścią selenu i 4 częściami nadtlenu kumylu.

Po wulkanizacji w temperaturze 155°C przez 30 minut otrzymany produkt posiadał następujące właściwości:

|                                     |                    |     |
|-------------------------------------|--------------------|-----|
| wytrzymałość na rozciąganie         | kg/cm <sup>2</sup> | 197 |
| wydłużenie przy zerwaniu            | %                  | 440 |
| współczynnik sprężystości przy 300% | kg/cm <sup>2</sup> | 119 |
| trwałe odkształcenia                | %                  | 10  |

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wulkanizowanych produktów z liniowych zasadniczo bezpostaciowych polimerów α-olefinów lub kopolimerów α-olefinów samych ze sobą i (albo) z etylenem, znamieny tym, że miesza się polimer lub kopolimer z nadtlakiem alkiłu, alkiloarylu lub acylu albo z nades-trem i ogrzewa do temperatury 130—180°C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się nadtlaki benzolu lub ftalilu, dwunadbenzoesan-, dwunadburzty-nian-, dwunadmaleinian-, albo dwunad-ftalan III rzęd. butylu, 2,2'-bis- (III rzęd. butylonadtleno)-butan, albo nadtlaki III rzęd. amylu, III rzęd. butylu lub kumylu.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym,

że stosuje się nadtlaki III rzęd. alkiłu lub alkiloarylu, w którym jeden lub kilka atomów wodoru jest podstawionych przez atom chloru lub grupę chlorosulfonową.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że stosuje się nadzwiazek organiczny w ilo-sci 0,5—10% w stosunku do wagi polimeru lub kopolimeru.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że do mieszaniny dodaje się siarki selenu lub teluru albo mieszaniny dwóch albo kil-ku tych pierwiastków jako aktywatora.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamieny tym, że do mieszaniny dodaje się związku chino-nowego jako aktywatora.
7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że jako zwiázek chinonowy stosuje się p-benzochinon, dwuoksym p-chinonu, 0,0'-dwubenzozolo-p-chinonodwuoksym lub p-nitrozofenol.
8. Sposób według zastrz. 5—7, znamieny tym, że dodaje się aktywatora w ilo-sci 0,1—3% w stosunku do wagi polimeru lub kopolimeru.
9. Sposób według zastrz. 1—8, znamieny tym, że do mieszaniny dodaje się wypełniacz.
10. Sposób według zastrz. 9, znamieny tym, że jako wypełniacz stosuje się sadz.
11. Sposób według zastrz. 1—10, znamieny tym, że jako polimer stosuje się polipropylen lub polibutan — 1.
12. Sposób według zastrz. 1—11, znamieny tym, że jako kopolimer stosuje się kopolimer propylenu i (albo) butanu — 1 z etylenem, zawierający do 80% molowych ety-lenu.

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński  
rzecznik patentowy

