

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 824466 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 824466

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08L 19/00
C08L 23/08
C08L 31/02
C08L 33/08

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 27.12.1982

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 27.12.1982

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 29.06.1983

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

28.12.1981 US 334,894

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • E.I. Du Pont de Nemours and Company, 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Harrell, Jr., Leon Lamar, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Vulkanoituvat epoksidipitoiset eteenikopolymeerit.

Vulkaniserbara epoxidhaltiga etenkopolymerer.

vulkanoituvat epoksidipitoiset eteenikopolymeerit

Tämä keksintö koskee vulkanoituvia elastomeerisia koostumuksia sekä menetelmää tällaisten koostumuksien vulkanoimiseksi, joka menetelmä on nopea ja käsittely-
 5 varmuudeltaan tyydyttävä (ei liian aikaista vulkanoitumista), ja joka koostumus muodostuu eteeni/akryyli- tai vinyyliesteri/glysidyyli(met)akrylaatti - kopolymeristä ja mahdollisesti hiilimonoksidista, ja joka menetelmä tällaisten kopolymerien vulkanoimiseksi muodostuu
 10 tämän keksinnön mukaisten koostumuksien ja tiettyjen piperatsiniumdifenoksidisuolojen välisestä reaktiosta.

Eteenin, akryyli- tai vinyyliesterin, glysidyyli(met)akrylaatin ja mahdollisesti hiilimonoksidin kopolymerejä kuvataan US-patenttijulkaisuissa 4 070 532 ja
 15 4 157 428, 24.1.1978 ja 5.6.1979, molemmat Hammerin nimissä. Nämä kopolymerit vulkanoidaan normaalisti metallioksidien, hydroksidien tai polyamiinien läsnä ollessa, jolloin muodostuu vastaavia ionisia ristisidoksia. US-patenttijulkaisussa 3 519 610, Huntzinger 7.7.1970,
 20 kuvataan vulkanoituvia polyakrylaattielastomeerikoostumuksia ja vulkanointiainetta, joka muodostuu trietyleenidiamiinin tai metyylietrietyleenidiamiinin suolasta ja mono-, di- tai trisubstituoidusta alkyylifenolista. US-patenttijulkaisussa 3 093 613, Fusco et al. 11.6.1963,
 25 kuvataan butyylikumin vulkanoimista halogeenimetyylihiilivetysubstituoiduilla fenoleilla. Vulkanoituvia koostumuksia, jotka muodostuvat eteeni/akryyli- tai vinyyliesteri/glysidyyli(met)akrylaatti/hiilidioksidi -kopolymeristä ja piperatsiniumdifenoksidisuolasta, ei ole kuitenkaan aiemmin kuvattu.
 30

Keksinnön mukaisesti vulkanoitavat kopolymerit sisältävät painoprosentteina annettuna (a) 30 - 70 %, edullisesti 35 - 50 %, eteeniä; (b) 25 - 65%, edullisesti 50-60 %, akryyli- tai vinyyliesteriä; (c) 2 - 10%, edullisesti
 35 2 - 5%, glysidyyliakrylaattia tai -metakrylaattia ja edul-

lisimmin 3 - 3,5 % glysidyylietakrylaattia; (d) 0 - 15%, edullisesti 5 - 10 % hiilimonoksidia, painoprosenttien (a), (b), (c) ja (d) summan ollessa 100%.

Akryyliestereitä ovat alkyyliaakrylaatit tai -etakrylaatit, joissa alkyyliryhmä sisältää 1 - 4 hiiliatomia. Erityisesimerkkejä ovat metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, propyyliakrylaatti, isopropyyliakrylaatti tai butyyliakrylaatti, etyylimetakrylaatti, propyylietakrylaatti, isopropyylietakrylaatti tai butyylimetakrylaatti. Soyeltuvia vinyyliestereitä ovat vinyliasetaatti, vinyli-
propionaatti ja vinylibutyyraatti.

Keksinnön mukaiset edulliset kopolymeerit sisältävät painoprosentteina ilmaistuna suunnilleen 42,4 % eteeniä, 54,4% metyyliakrylaattia tai vinyliasetaattia ja 3,2 % glysidyylietakrylaattia.

Keksinnön mukaiset kopolymeerit voidaan valmistaa kopolymeroimalla eteeniä, akryyliesterin tai vinyliesterin komonomeeriliuosta ja glysidyyli)met)akrylaattia sekä mahdollisesti hiilimonoksidia metanoli-t-butanoli
liuotinseoksessa painereaktorissa lämpötilassa 160 - 225°C
paineessa 150 - 200 MPa radikaalipolymerointi-initiaattorin läsnä ollessa, kuten on kuvattu yleisesti US-patenttijulkaisussa 3 883 472, Greene ja Lewis, ja US-patenttijulkaisuissa 4 026 851 ja 3 904 588, Greene.

Komonomeeriliuos sisältää edullisesti 22 - 44 ppm stabilaattoreita, kuten fenotiatsiinia. Radikaalipolymerointi-initiaattori liuotetaan metanolin ja t-butanolin seokseen. Polymerointi tehdään jatkuvalla menetelmällä, jolloin eteeniä, komonomeeriliuosta, liuotinta ja initiaattoriliuosta syötetään jatkuvasti ja sekoittaen autoklaaviin. Syöttönopeudet riippuvat muuttuvista tekijöistä, kuten polymerointilämpötilasta, paineesta, käytettävistä monomeereista ja monomeerien pitoisuudesta reaktioseoksessa.

Esimerkiksi kopolymeeri, joka sisälsi 44,5 p-%, eteeniä, 52,1 p-% metyyliakrylaattia ja 3,4 p-% glysidyylietakrylaattia, ja jonka sulaindeksi oli 8,7 valmistettiin syöttä-

mällä jatkuvasti eteeniä, metyyliakrylaattia, glysidyyli-
metakrylaattia ja t-butanoli/metanoli - liuotinseosta
(painosuhde 80/20) sekoittaen autoklaaviin paineessa
186 MPa ja lämpötilassa 179 - 180°C syöttönopeuksilla
12,6 kg/sx10⁴, 1,56 kg/sx10⁴, 0,082 kg/sx10⁴ ja 3,02
kg/sx10⁴, vastaavasti. Tertbutyyliperoksipivalaatti-ini-
tiaattoria syötettiin jatkuvasti 0,5 - 0,6 kg /100 kg
kopolymeeriä. Reaktioseosta poistettiin jatkuvasti
autoklaavista, ja siitä poistettiin polymeroitumattomat
monomeerit ja liuotin alipaineessa korotetuissa lämpö-
tiloissa. Tämän ja kolmen muun kopolymeerin synteesien
yksityiskohdat on koottu taulukkoon I.

Taulukko I

Kopolymeerin synteesi

Kopolymeerituote

Kopoly- meeri n:o	Kopolymee- rityyppi	Monomeeri- suhde (p-%)	Sulain- deksi	Paine- (MPa)	Lämpö- tila (°C)	PL-initiaat- torin kul. (1)
A	E/MA/GMA	44,5/52,1/ 3,4	8,7	186	179-180	0,5-0,6
B	E/MA/GMA	43,6/53,8/ 2,6	6,9	186	180-181	0,36 - 0,55
C	E/VA/GMA	68,7/28,6/ 2,7	25,5	-	-	-
D	E/MA/CO GMA	58,6/29,6/ 7,4/4,5	2,6	172	190-192	2,80- 2,94

Reaktio-olosuhteet

Kopoly- meeri n:o	Syöttönopeus, kg/s x 10 ⁴					Konversio %
	E	MA	CO	GMA	Liuotin (2)	
A	12,6	1,56	-	0,082	3,02	11,3
B	12,6	1,57	-	0,063	3,25	11,3
C	-	-	-	-	-	-
D	17,6	1,02	0,39	0,15	2,82	12,4

PL = t-butyyliperoksipivalaatti; E = eteeni; MA = metyyliakrylaatti;
GMA = glysidyyliakrylaatti; VA = vinyliasetaatti

- (1) kg katalysaattoria /100 kg polymeeriä
 (2) liuottimen kokonaismäärä monomeeriliuoksessa, katalysaattoriliuoksessa ja erillisessä syöttövirrassa;
 t-butyylialkoholi/metyylialkoholi painosuhteessa 80/20.

Tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa käytettyjen kopolymeerien sulaindeksit ovat noin 0,1 - 30
 5 lämpötilassa 190°C määritettynä ASTM-D-1238-52T:n mukaan. Sulaindeksit ovat edullisesti 0,1 - 10.

Keksinnön mukaiset kopolymeerit voidaan vulkanoida noin 1 - 60 min suunnilleen lämpötilassa 150 - 200°C, edullisesti 5 - 10 min 160 - 177°C:ssa tiettyjen piperatsiniumdifenoksidisuolojen läsnä ollessa. Soveltuvia
 10 piperatsiniumdifenoksidisuoloja ovat piperatsiinista ja kloorisubstituoiduista fenoleista, kuten 2,4,6-kloorifenolista, pentakloorifenolista ja 2-kloori-4-nitrofenolista, saatavat.

15 Piperatsiniumdifenoksidisuoloilla saavutetaan lämpötilassa 177°C suuret vulkanoitumisnopeudet, jotka ovat 2,5 - 8 kertaa suuremmat kuin käytettäessä vastaavaa määrää vapaata piperatsiinia.

Keksinnön mukaisessa vulkanoinnissa käytettävä
 20 piperatsiniumdifenoksidisuolan määrä on 0,21 - 0,87 mol/mol glysidyyli(met)akrylaattia kopolymeerissä. Parhaimmat vulkanoitumisnopeudet, pienimmät puristuspainumat, suurimmat M_{100} -arvot, alhaisimmat E_B - ja CS-arvot ja parhaat lämpövanhenemisvastukset saavutetaan käyttäen stökiometristä määrää piperatsiniumdifenoksidisuolaa, so. 1/2
 25 glysidyyli(met) akrylaatin moolimäärästä kopolymeerissä.

Piperatsiniumdi(2-kloori-4-nitrofenoksidi) on erityisen edullinen keksinnön mukaisten koostumuksien vulkanointiin, ja sitä käytettäessä yhdistyvät hyvin suuret
 30 vulkanointinumeroita 177°C:ssa hyvään käsittelyvarmuuteen (pitkät Mooney-palamisajat) 121°C:ssa, ja sillä saadaan aikaan lämpövanhenemisvastukseltaan hyviä vulkanoituja tuotteita.

Piperatsiniumdifenoksidisuolat voidaan valmistaa lisäämällä liuos, joka sisältää 1 mooliekvivalentin piperatsiinia 95% etanolissa tai tetrahydrofuraanissa, liuokseen, jossa on 2 mol-ekv. asianomaista fenolia samassa liuottimessa, huoneen lämpötilassa ja käyttäen typpeä suojakaasuna. Kun lisäys on saatettu loppuun, reaktioseosta sekoitetaan 0,5 h, se jäähdytetään -5°C :een ja suodatetaan. Suodatettu tuote pestään tuoreella liuottimella ja kuivataan yön yli vakuumiuunissa 50°C :ssa. Saatavat piperatsiniumsuolat ovat hyvin hienojakoisia ja soveltuvia käytettäväksi keksinnön mukaisissa koostumuksissa ilman hiukkaskoon läpikäymistä. Taulukkoon II on koottu kolmen keksinnön mukaisen piperatsiniumdifenoksidisuolan valmistus- ja ominaisuustiedot, samoin tiedot piperatsiniumdifenoksidisuolasta, joka ei kuulu keksinnön piiriin, ja jota käytetään vertailutarkoituksiin jäljempänä kuvattavalla tavalla.

Taulukko II

Piperatsiniumsuolojen valmistus ja ominaisuudet

	Piperatsiniumdi	Saanto %	% N		Sulamispiste. Point ($^{\circ}\text{C}$) ¹
			Saanto	Teoreettinen	
20	Fenoksidi	62,2	10,1	10,2	101-103
25	2,4,6-tri-kloorifenoksidi	81,7	5,7	5,8	147-149
	2-kloori-4-nitrofenoksidi	96,9	11,8	12,9	222-223
30	pentakloorifenoksidi	99,2	4,5	4,5	260

1. Suljettu putki

Keksinnön mukaiset vulkanoidut tuotteet voivat sisältää myös fosforiesteri- tai amiinityyppistä hapettumisen estoainetta tai näiden kahden seosta.

Soveltuvia fosforiesteriyhdisteitä ovat: tri(mono- ja dinonyylifenyylliseos)fosfiitti, tri (3,5-di-t-butyylim-
5 hydroksifenyyli)fosfaatti, trikresyylifosfaatti, suuri-
molekyylinen poly(fenolifosfaatti) ja 6-(3,5-di-t-butyylim-
4-hydroksi)-bentsyyli-6H-dibents[*c,e*]-[1,2]-oksaforiini-
6-oksidi.

Soveltuvia amiinityyppisiä hapettumisen estoaineita
10 ovat polymeroidut 2,2,4-trimetyyli-1,2-dihydrokinoliini,
N-fenyyli-N'-(p-tolueenisulfonyyli)-p-fenyleenidiamiini,
N,N'-di(β -naftyyli)-p-fenyleenidiamiini; alhaisessa lämpö-
tilassa saatava fenyyli(β -naftyyli)amiinin ja asetonin
reaktiotuote ja 4,4'-bis(α,α -dimetyyllibentsyyli)difenyyli-
15 amiini.

Hapettumisen estoaineen osuus vulkanoituvassa koostu-
muksessa on noin 0,1 - 5 osaa, edullisesti 1 - 3 osaa,
100 osaa kopolymeeriä kohden (phr).

Edullinen hapettumisen estokoostumus muodostuu
20 tris(mono- ja dinonyylifenyylliseos)-fosfiitin ja 4,4'-bis-
(α,α -dimetyyllibentsyyli)difenyyliamiinin seoksesta paino-
suhteessa 1:1.

Täyteaineita voidaan lisätä hinnan alentamiseksi ja
vulkanoidun tuotteen mekaanisten ominaisuuksien paranta-
miseksi. Tyypillinen vulkanoituva koostumus sisältää ta-
25 vallisesti 0 - 125, edullisesti 40 - 60 phr, nokea täyte-
aineena.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä. Kaikki pro-
senttisuudet ja osuudet ovat painoprosentteja ja -osuuksia,
30 ellei toisin ilmoiteta.

Esimerkit 1 - 5

Kussakin esimerkissä käytettävät kumiraaka-aineet
valmistettiin sekoittamalla vesijäähdytteisessä kaksi-
telaisessa kumisekoittimessa huoneen lämpötilassa 100 osaa
35 44,5 E/ 52,1 MA/ 3,4 GMA - kopolymeeriä, joka sisältää

0,024 mol GMA:a, 50 osaa SRF-nokea, 1 osan (tri(mono- ja dinonyylifenyyli)fosfiittia, 1 osan 4,4'-bis-(Δ -dimetyyli-bentsyyli)difenyyliamiinia, ja 0,012 mol piperatsiniumdifenoksidisuola-vulkanoisainetta, joka on taulukossa III ilmoitettua tyyppiä.

- 5 Raaka-aineiden vulkanoitumisnopeudet määritettiin mittaamalla Oscillating Disc Rheometer - (ODR-) käyrien suurin kulmakerroin 177°C:ssa ASTM-D-2084-75 -menetelmän mukaisesti. Suurin vulkanoitumisnopeus saatiin piirtämällä tangentti vulkanoitumiskäyrän jyrkimmän nousun
- 10 kohdalle (asteikkona vääntömomentti (dN:m) versus aika (min)) ja jakamalla tangentin korkeus vastaavalla ajalla. Raaka-aineiden käsittelyvarmuus määritettiin mittaamalla Mooney-palamisaika 121°C:ssa ASTM D-1646-74 -menetelmän mukaisesti (aika (min), joka kuluu 10 pisteen nousuun
- 15 Mooneys-viskositeetissa). Puristuspainumavastus mitattiin 94 h:n kuluttua 150°C:ssa ASTM D-395-69 -menetelmällä Yerzley-pelleteillä, joita oli vulkanoitu 20 min 177°C:ssa, ja pelleteillä joita oli jälkivulkanoitu sen jälkeen 4 h 177°C:ssa.
- 20 Taulukkoon III on koottu tulokset, jotka on saatu käyttäen piperatsiniumdifenoksidisuoloja, jotka oli saatu fenolista, 2,4,6-trikloorifenolista, pentakloorifenolista ja 2-kloori-4-nitrofenolista, verrattuna piperatsiinin antamiin tuloksiin. Kaikilla suoloilla saatiin aikaan vulkanoi-
- 25 tumisnopeuden kasvu verrattuna vastaavaan määrään piperatsiinia. Piperatsiniumdi(2-kloori-4-nitrofenoksidi) suola oli erinomainen; sillä saatiin aikaan yli 8-kertainen vulkanoitumisnopeus piperatsiiniin nähden, ja myös sen käsittelyvarmuus oli hyvä. Vaikka piperatsiniumdifenoksidi
- 30 paransi vulkanoitumisnopeutta, se aiheutti hyvin herkästi liian aikaista vulkanoitumista jo huoneen lämpötilassa.

Puristuspainumat olivat 94 h:n kuluttua 150°C:ssa esimerkeissä 1 - 3 hyvin samanlaiset.

Taulukko III

E/MA/GMA Vulkanoitumistutkimus

Fenolin ja substituoitujen fenolien piperatsiniumsuolojen aikaan saama vulkanoitumisnopeus ja käsittelyvarmuus

5	Esimerkki	ODR-käyrän maksimikulma-	
	n:o	Piperatsiniumdi- (PHR)	kerroin dN.m/min, 177°C
10	1	2,4,6-trikloori-fenoksidi (5,9)	9,8
	2	pentakloori-fenoksidi (7,7)	6,9
	3	2-kloori-4-nitrofenoksidi (5,4)	22,6
15	4	fenoksidi (3,39)	8,6
	5	piperatsiini (1,06)	2,8
20	Esimerkki	Mooney-palavuus, 121°C	Puristuspainuma B, ASTM D-395-69
	n:o		94 h/150°C, %
			A ⁽¹⁾ B ⁽²⁾
25	1	-	84 81
	2	-	90 86
	3	9,4	89 84
	4	(3)	- -
	5	10,2	68 47

(1) A - Puristusvulkanointi 20 min 177°C:ssa

(2) B - Jälkivulkanointi 4 h 177°C:ssa

30 (3) Vulkanoitui ympäristön lämpötilassa

Esimerkit 6 - 11

Sarja 42,4 E/54,4 MA/ 3,2 GMA - vulkanoituja tuotteita, jotka sisälsivät vaihtelevia määriä piperatsiniumdi (2-kloori-4-nitro-fenoksidi)suolaa, valmistettiin käyttäen esimerkkin 1 - 5 mukaisia ainemääriä ja valmistusmenetelmiä.

35

- ODR-yulcanoitumisnopeudet 177°C:ssa ja Mooney-palamis-
ajat 121°C:ssa määritettiin edellä kuvatulla tavalla.
Puristuspainumisvastus mitattiin 70 h:n kuluttua 150°C:ssa
ASTM D-395-69-menetelmä B:n mukaan pelleteille, joita
oli yulcanoitu 20 min 177°C:ssa ja jälkivyulcanoitu 4 h
5 177°C:ssa. Tulokset on koottu taulukkoon IV.

Taulukko IV

E/MA/GMA

Vulcanoitumisnopeus ja käsittelyvarmuus piperatsinium- di(2-kloori-4-nitrofenoksidi)n konsentraation funktiona							
Esimerkki n:o	6	7	8	9	10	11	
Piperatsinium- di(2-kloori-4- nitrotenoksifi ODR, 60 min 177°C:ssa	1,83	2,74	3,66	4,57	5,94	7,32	
Pienin vääntömomentti dN:m	4,4	4,1	4,0	4,2	4,0	3,8	
Suurin vääntömomentti dN:m	16,6	25,2	32,8	38,2	37,3	38,4	
Suurin kulmakerroin dN.m/min	5,0	9,8	16,3	19,7	19,7	19,7	
T _c -90, min	9,5	5,5	4,0	3,7	2,8	3,7	
Mooney-palaminen, 121°C							
Pienin lukema	5,5	5,6	5,5	5,1	3,7	3,8	
10 pisteen nousuun kulunut aika	11,0	10,7	10,5	10,6	10,6	10,5	
Puristuspainuma B, 70 h/105°C							
Puristusvulcanointi	100	93	87	86	92	94	
Jälkivyulcanointi 4 h 177°C:ssa	94	90	84	82	85	88	

Vulkanoitumisnopeus kasyoi hyvin nopeasti piperatsini-
 umsuolan pitoisuuden kasyaessa, ja saayutti yakiotason
 pitoisuudella 4,57 phr. Saavutettiin hyvin edullinen al-
 hainen T_C -90-aryo, 3,7 min. so. aika, joka kului 90-%:een
 vulkanoitumiseen. Mooney-palamisajat olivat tyydyttäviä
 5 ja suhteellisen riippumattomia vulkanoimisaineen pitoi-
 suudesta.

Keksinnön mukaisia vulkanoituvia koostumuksia voi-
 daan käyttää hyvin monenlaisiin teollisiin sovellutuk-
 siin, esimerkiksi sytytyskaapelien vaipoitukseen, sytytys-
 10 tulppakenkiin, letkuihin, hihnoihin, erilaisiin valettuihin
 kenkiin, tiivistisiin ja tiivisterenkaisiin.

Vaikka tämän keksinnön paras toteutusmuoto, so. kek-
 sinnön mukainen paras koostumus, riippuu halutusta lopul-
 lisesta käytöstä ja siihen käyttöön vaadittavasta eri-
 15 tyisestä ominaisuuksien yhdistelmästä, on keksinnön mu-
 kainen edullisin koostumus kuvattu yksityiskohtaisesti
 esimerkissä 9. Vaihtoehtoisesti, jos toivotaan suuria
 vulkanoitumisnopeuksia ja korkeita vulkanoitumisasteita,
 saattaa olla edullista käyttää suurempia pitoisuuksia sitä
 20 monomeeria, johon vulkanoimisaine liittyy.

Patenttivaatimukset

1. Vulkanoituya elastomeerien koostumus, t u n -
n e t t u siitä, että se sisältää kopolymeeriä, joka
muodostuu pääasiallisesti seuraavista kopolymeroituista
5 yksiköistä;

- (a) 25 - 65 p-% komonomeeria, joka on akryyli- tai
viinyliesteri,
- (b) 2 - 10 p-% monomeeria, jonka kohdalla vulkanoitumi-
nen tapahtuu, ja joka on glysidyyliakrylaatti tai
10 metakrylaatti,
- (c) 0 - 15 p-% hiilimonoksidia ja
- (d) 30 - 70 p-% eteeniä siten, että prosenttiosuuksien
summaksi tulee 100,
sekä vulkanoimisainetta, joka on kloorisubstituoiduista
15 fenoleista saatava piperatsiniumfenoksidisuola.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n -
n e t t u siitä, että

- (a) komonomeeria on 50 - 60 p-%,
- (b) monomeeria, jonka kohdalla vulkanoituminen tapahtuu,
20 on 2 - 5 p-%, ja
- (c) eteeniä on 35 - 50 p-%.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n -
n e t t u siitä, että komonomeeri on C_{4-7} -alkyyliakrylaatti,
 C_{5-8} -alkyylietakrylaatti tai C_{3-6} -vinyyliesteri.

25 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n -
n e t t u siitä, että komonomeeri on metyyliakrylaatti.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n -
n e t t u siitä, että monomeeri, jonka kohdalla vulkanoi-
tuminen tapahtuu, on glysidyylietakrylaatti.

30 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n -
n e t t u siitä, että vulkanoimisaine on piperatsiniumdi
(2-kloori-4-nitrofenoksidi).

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n -
35 n e t t u siitä, että kopolymeeri muodostuu etupäässä

seuraavista kopolymeeroituista yksiköistä:

- (a) noin 54,4 p-% metyyliakrylaattia,
- (b) noin 3,2 p-% glysidyylimetakrylaattia ja
- (c) noin 42,4 p-% eteeniä.

8. Menetelmä elastomeerisen koostumuksen vulkanoimiseksi, t u n n e t t u siitä, että mainittu koostumus sisältää kopolymeeriä, joka muodostuu etupäässä seuraavista kopolymeeroituista yksiköistä:

- (a) 25 - 65 p-% komonomeeria, joka on akryyli- tai vinyyliesteri,
- 10 (b) 2 - 10 p-% monomeeria, jonka kohdalla vulkanoituminen tapahtuu, ja joka on glysidyyliakrylaatti tai -metakrylaatti,
- (c) 0 - 15 p-% hiilimonoksidia ja
- (d) 30 - 70 p-% eteeniä siten, että prosenttiosuuksien
- 15 summaksi tulee 100,

ja siitä, että sekoitetaan mainittuun koostumukseen vulkanoimisainetta, joka on kloorisubstituoiduista fenoleista saatava piperatsiniumdifenoksidisuola.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittuun koostumukseen sekoitetaan vulkanoimisainetta 0,21 - 0,87 mol/ 1 mol monomeeria, jonka kohdalla vulkanoituminen tapahtuu.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koostumus sisältää

- 25 (a) 50 - 60 p-% komonomeeria,
- (b) 2 - 5 p-% monomeeria, jonka kohdalla vulkanoituminen tapahtuu ja
- (c) 35 - 50 p-% eteeniä.

11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että

- (a) komonomeeri on metyyliakrylaatti,
- (b) monomeeri, jonka kohdalla vulkanoituminen tapahtuu, on glysidyylimetakrylaatti ja
- (c) vulkanoimisaine on piperatsiniumdi(2-kloori-4-nitro-
- 35 fenoksidi).

12. Vulkanoidut tuotteet, t u n n e t t u siitä, että ne on valmistettu patenttivaatimuksen 1 mukaisesta koostumuksesta.

Patentkrav:

1. Vulkaniserbar elastomerkomposition, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den består av en sampolymer, vil-
5 ken väsentligen omfattar sampolymeriserade enheter av:

(a) 25-65 vikt% av en sammonomer, vilken valts bland
akryl- och vinylestrar,

(b) 2-10 vikt% av en på härdningsstället belägen mo-
nomer, vilken valts bland glycidylakrylat och glycidylmeta-
10 krylat.

(c) 0-15 vikt% kolmonoxid,

(d) en kompletterande mängd etylen från 30 till 70
vikt%,

och ett härdningsmedel, vilket valts bland piperaziniumdi-
15 fenoxidsalt som derivateras från klorsubstituerade fenoler.

2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att

(a) sammonomeren omfattar 50-60 vikt%,

(b) (b) den på härdningsstället belägna monomeren
20 omfattar 2-5 vikt%,

(c) etylenet omfattar 35-50 vikt%.

3. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att sammonomeren valts bland C₄-C₇-
alkylakrylater, C₅-C₈-alkylmetakrylater och C₃-C₆-vinylest-
25 rar.

4. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att sammonomeren är metylakrylat.

5. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den på härdningsstället belägna
30 monomeren är glycidylmetakrylat.

6. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att härdningsmedlet är piperazinium-
di-(2-klor-4-nitrofenoxid).

7. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -
35 t e c k n a d därav, att sampolymeren väsentligen består
av sampolymeriserade enheter av

- (a) ca. 54,4 vikt% metakrylat,
- (b) ca. 3,2 vikt% glycidylmetakrylat, och
- (c) ca. 42,4 vikt% etylen.

8. Förfarande för vulkanisering av en elastomerkomposition, varvid kompositionen omfattar en sampolymer, vilken väsentligen består av sampolymeriserade enheter av:

- (a) 25-65 vikt% av en sammonomer, vilken valts bland akryl- och vinylestrar,
- (b) 2-10 vikt% av en på härdningsstället belägen monomer, vilken valts bland glycidylakrylat och glycidylmetakrylat,
- (c) 0-15 vikt% kolmonoxid,
- (d) en kompletterande mängd etylen från 30 till 70 vikt%, k ä n n e t e c k n a t därav, att med kompositionen blandas ett härdningsmedel, vilket valts bland piperazinium-difenoxidsalt som deriverats från klorsubstituerade fenoler.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att härdningsmedlet blandas med kompositionen i en mängd av 0,21-0,87 mol härdningsmedel per mol på härdningsstället belägen monomer i kompositionen.

10. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att

- (a) sammonomeren omfattar 50-60 vikt% av kompositionen,
- (b) den på härdningsstället belägna monomeren omfattar 2-5 vikt% av kompositionen, och
- (c) etylenet omfattar 35-50 vikt% av kompositionen.

11. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att

- (a) sammonomeren är metakrylat,
- (b) den på härdningsstället belägna monomeren är glycidylmetakrylat, och
- (c) härdningsmedlet är piperazinium-di-(2-klor-4-nitrofenoxid).

12. Vulkaniserade artiklar, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de framställts av kompositionen enligt patentkravet 1.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US P 4 070 532 (COBF 210/02)
P 4 157 428 (COBJ 5/18)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saks. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Allekirjoitus