



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132396

(51) Int. Cl.² C 08 F 14/00

(21) Patentsøknad nr. 4423/68

(22) Inngitt 06.11.68

(23) Løpedag 06.11.68

(41) Alment tilgjengelig fra 08.05.69

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 28.07.75

(30) Prioritet begjært 07.11.67, USA, nr. 681074

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av vinylhalogenidpolymerer.

(71)(73) Søker/Patenthaver STAUFFER CHEMICAL COMPANY,
299 Park Avenue, New York, N.Y., USA.

(72) Oppfinner GELMAN, Sheldon Fredrick,
Danbury, Conn., USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk patent nr. 899029, 1027497
US patent nr. 3119786 (260-879)

132396

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av vinylhalogenidpolymerer som oppviser forbedrede forarbeidningsegenskaper uten å gi avkall på fysikalske egenskaper.

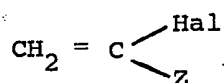
Vinylhalogenidpolymerer kan fremstilles med en lang rekke forskjellige molekylvekter, idet de med høyere molekylvekt generelt har bedre fysikalske egenskaper, slik som hardhet, enn de med lavere molekylvekt. Jo høyere molekylvekt polymerene har, desto vanskeligere er det imidlertid å forarbeide dem til sluttprodukter. Ved maling og ekstrudering krever de høymolekylære polymerene større skjærkrefter og/eller høyere temperatur for å fluidisere polymeren sammenlignet med materialer med lavere molekylvekter. Den økede skjærkraften og/eller temperaturen øker polymerens egentemperatur. Da vinylhalogenidpolymerer er termisk ustabile og nedbrytes i nærvær av varme, er

132396

denne økningen i polymerens egentemperatur uheldig. Bruken av økede skjærkrefter krever også tilførsel av øket energi sammenlignet med polymerer med lavere molekylvekt, og dette økede energiforbruket forhøyer omkostningene ved forarbeidelsen av polymeren.

Det er nå overraskende funnet at det kan fremstilles vinylhalogenidpolymerer av middels og høyere molekylvekter som oppviser forbedrede strømnings- eller flyteegenskaper uten å gi avkall på de fysikalske egenskaper, for dermed å muliggjøre lettere forarbeidning av polymeren.

I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes en fremgangsmåte for fremstilling av vinylhalogenidpolymerer som oppviser forbedrede forarbeidningsegenskaper uten at det gis avkall på fysikalske egenskaper, og fremgangsmåten omfatter å polymerisere i nærvær av en fri-radikal-initiator en etylenisk umettet monomerblanding som inneholder minst 50 vekt% vinylhalogenid av formelen:



hvor Z er hydrogen eller halogen, og Hal betyr halogen, fortrinnsvis vinylklorid, i nærvær av en polymeriserbar, i organisk oppløsningsmiddel oppløselig dienpolymer med molekylvekt under ca. 20 000 og som består av homopolymerer av konjugerte diener med 4-8 karbonatomer, eller ko-polymerer av de nevnte diener med andre etylenisk umettete monomerer, med tilgjengelig umettethet, og fremgangsmåten er karakterisert ved at dienpolymeren anvendes i en mengde av fra 0,05 til 0,5 vekt%, i fravær av andre forbindelser som kan modifisere polymeren. De dannede polymerer er overraskende termoplastiske polymerer med høy molekylvekt og kjennetegnes ved fysikalske egenskaper som er kommensurable med polymerer med samme molekylvekt dannet ved polymerisasjon i fravær av dienpolymeren, med den ytterligere fordel at smelteflyteviskositeten under skjærpåvirkning av polymerene avtar, slik at det tilveiebringes forbedrede forarbeidningsegenskaper. Reduksjonen i smelteflyteviskositet under skjærpåvirkning muliggjør forarbeidning av polymeren under termiske tilstander som er mindre tilbøyelige til å lede til nedbrytning av polymeren, uten at det gis avkall på de fysikalske egenskaper som polymeren kan oppvise.

Vinylhalogenidmonomerene i henhold til ovennevnte formel og som kan brukes i foreliggende oppfinnelse, omfatter f.eks. vinylfluorid, vinylklorid, vinylbromid, vinyljodid, vinylidenfluorid,

vinylidenklorid, vinylidenbromid, vinylidenjodid og lignende, skjønt vinylklorid foretrekkes. Polymerene kan fremstilles av samme eller forskjellige monomermaterialer som faller innenfor ovennevnte formel, og av den grunn er uttrykket vinylhalogenid slik det brukes i de foreliggende patentkrav, ment å omfatte både homo- og kopolymerer av forbindelser som faller innenfor den gitte molekyelformel.

Selv om det foretrekkes at monomerblandingen i sin helhet består av vinylhalogenidmonomerer, så er oppfinnelsen også ment å omfatte kopolymerer dannet ved friradikal-addisjonspolymerisasjon av monomerblanding som inneholder minst 50 vekt% vinylhalogenid, og opp til 50 vekt% av et annet etylenisk umettet monomermateriale som er kopolymeriserbart med vinylhalogenidmonomerene. Fortrinnsvis brukes det andre etylenisk umettede monomermaterialer i mengder under 25 vekt%, og mer foretrukket i mengder under 10 vekt% av de totale monomermaterialene som brukes for fremstilling av polymeren. Egnede etylenisk umettede monomermaterialer som kan brukes, er slike som kan kopolymeriseres med vinylhalogenidpolymeren. Eksempler på egnede materialer er etylen, propylen, styren og deres substituerte derivater, vinylacetat, metylmetakrylat, etylakrylat, maleater og fumarater, akrylnitril, akrylsyre, metakrylsyre, maleinsyreanhydrid, akrylamid, vinylmetyleter, vinylsetyleter og lignende.

Spesielle monomerblandinger for dannelselse av kopolymerer kan illustreres ved vinylklorid og/eller vinylidenklorid og vinylacetat, vinylklorid og/eller vinylidenklorid og malein- eller fumarsyreestere, vinylklorid og/eller vinylidenklorid og akrylat- eller metakrylatester, vinylklorid og/eller vinylidenklorid og vinylalkyleter. Disse er gitt som eksempler på tallrike kombinasjoner av monomerer som er mulig for dannelsen av kopolymerer. Fortrinnsvis dannes polymeren fra ren vinylhalogenidmonomer og mer foretrukket fra rent vinylklorid.

Friradikal-polymerisasjonen av monomerblandingen gjennomføres i nærvær av en polymeriserbar, i organisk oppløsningsmiddel oppløselig, umettet dien-homopolymer eller -kopolymer. Med polymeriserbar menes her å indikere nærværet av minst 3 karbon-til-karbon-dobbeltbindinger pr. molekyl. Disse bindingene kan være i molekylets hovedkjede og i side- eller tilleggskjedene. Dienpolymeren må også være oppløselig i et organisk oppløsningsmiddel, hvilket er ment oppløselig i et organisk oppløsningsmiddel som er forenelig med polymerisasjonsreaksjonen eller oppløselig i monomeren som brukes for dannelsen av polymeren. Dienpolymerens molekylvekt kan variere fra ca. 200 til ca. 20.000, idet den minste molekylvekt for hvilket som helst system er den som tilveiebringer de 3 karbon-til-karbon-dobbeltbindinger.

132396

gene pr. molekyl. Fortrinnsvis brukes dienpolymerer som har en tilsynelatende molekylvekt, målt ved oppløsningsviskositet, på under

ca. 5.000. Dienpolymeren kan være flytende eller fast, etter ønske. Mest fordelaktig er dienpolymeren et flytende materiale med lav molekylvekt, på mellom ca. 1 000 og ca. 2 000.

Dienpolymerene omfatter både naturlige og syntetisk fremstilte polymerer som har den nødvendige umettethet. Polymerene er fortrinnsvis dannet fra åpen-kjedede, konjugerte diener som har fra 4 til 8 karbonatomer. Spesielle eksempler på dienpolymermaterialer som er anvendbare i foreliggende oppfinnelse, er naturlige polymerer som gummi, hvilket i det vesentlige er en polymer av isopren, klorinert gummi, mastisert eller oksydert gummi, gjenvunnet gummi, balata og guttaperka. Syntetiske polymerer omfatter polybutadien-1,3, polyisopren, poly-2,3-dimetylbutadien-1,3, polyklorpren, og lignende, de "syntetiske natur"-gummiene som cis-1,4-"hode-tilhale"-polyisopren og andre polymerer oppnådd fra 1,3-diener ved direkte polymerisasjon, polypentadien-1,3, polycyklopentadien, polyheksadien-2,4, polyheptadien-2,4, og lignende. Et foretrukket homopolymert materiale er polymeren av butadien typen, f.eks. fra et dien som har 4 karbonatomer i molekyelhovedkjeden samt derivater derav.

Dien-sampolymerer, -terpolymerer, -interpolymerer og andre multikomponent-dienpolymerer kan også anvendes. Uttrykket "polymeriserbar, i organisk oppløsningsmiddel oppløselig dienpolymer" er ment å omfatte ikke bare homopolymerene, men også sampolymerene, terpolymerene og interpolymerene av diener med andre sampolymeriserbare materialer. Dien-sampolymerene er fortrinnsvis butadien-sampolymerer, f.eks. fra dien som har 4 karbonatomer i molekylets hovedkjede, og derivater derav. Sampolymere dienpolymerer inneholder generelt minst 50 vektprosent av dienet og fortrinnsvis fra 55 til 85 vektprosent dien. Dien-sampolymerer kan illustreres ved GRS-gummi, f.eks. styren/butadiensampolymer av en lang rekke forhold, skjønt 25/75 vektprosentforhold styren/butadien er det vanlige; nitrilgummi, f.eks. sampolymerer av et dien som butadien med akrylnitril illustrert ved et 57/33 vektprosentforhold butadien-1,3/akrylnitrilsampolymer og butadien/styren/akrylnitril illustrert ved et 35/35/30-vektprosentforhold butadien/styren/akrylnitril-terpolymer; sampolymerer av isobutylen med monomerer som isopren og butadien og illustrert ved et 97/3-vektprosentforhold isobutylen/isoprensampolymer. Andre etylenumettete monomerer som kan anvendes for dannelse av sampolymerer, er illustrert ved vinylaromater som isobutylen, styren, metylstyren, klorstyren, 2,3-diklorstyren, vinylnaftalen, vinylpyridin, ringsubstituerte styrener som o-, m- eller p-metyl- eller etylstyren og

også andre polymeriserbare vinylkarbocykliske og vinylheterocykliske aromater; vinylklorid, vinylacetat, vinylpropionat, vinylidenklorid, akryl- eller metakrylsyrer og deres lavere alkylestere som metyl-, etyl- eller butylestere, tobasiske syrer og deres anhydrider som fumarisyre og maleinsyre og deres estere, akrylnitril, vinyletere som metylvinyleter og divinyleter, monoolefiner som etylen og propylen, såvel som de monomere former av homopolymerene angitt ovenfor slik som butadien, cyklopentadien, 1,3-pentadien, isopren og kloropren. Fortrinnsvis brukes en styren/butadiensampolymer som har et 25/75-vektprosentforhold og en molekylvekt på mellom 1000 og 2000.

Butadienpolymeren kan brukes i en mengde på fra omkring 0,05 til omkring 0,75 vektprosent på basis av den totale vekten av monomer i monomersammensetningen. Fortrinnsvis brukes fra omkring 0,05 til omkring 0,5 vektprosent og mer foretrukket fra omkring 0,1 til omkring 0,4 vektprosent av dienpolymeren.

Fritt-radikal-polymerisasjonen kan i henhold til fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse gjennomføres under anvendelse av de forskjellige, vanlige polymerisasjonsmetodene, dvs. bulk- eller masse-, eller såkalt oljefasepolymerisasjon av vinylhalogenid; oppløsningspolymerisasjon hvor vinylhalogenidet er oppløst i et oppløsningsmiddel, suspensjons- eller dråpe- eller granulatpolymerisasjon hvor vinylhalogenidet suspenderes i form av store dråper i et vandig medium vanligvis inneholdende et ikke-emulgerende suspensjonsmiddel som hydroksymetylcellulose eller polyvinylalkohol; og emulsjonspolymerisasjon hvor vinylhalogenidet emulgeres i vann ved hjelp av et overflateaktivt emulgeringsmiddel, skjønt suspensjonspolymerisasjon foretrekkes. Detaljer ved disse polymerisasjonsmetodene vil generelt finnes i "Unit Processes in Organic Synthesis" av F. H. Groggins, 3. utg., s. 847-858 (McGraw-Hill Book Comp., N.Y. 1947) og detaljer for polymerisasjonsmetodene for vinylhalogenider vil finnes i "Vinyl and Related Polymers" av C.E. Schildknecht s. 392-398 (Utgitt av John Wiles and Sons, Inc, N.Y. 1952). Variasjoner av de generelle reaksjonsbetingelsene på området, avhengig av typen av monomersammensetning, initiatorsystem og typen av polymerisasjonsprosess som velges, ligger innenfor fagmannens vurderingsområde.

Polymerisasjonen av vinylhalogenidmonomerene er en fritt-radikal-polymerisasjonsreaksjon og kan gjennomføres i nærvær av en fritt-radikal-initiator. Brukbare fritt-radikal-initiatorer er organiske eller uorganiske peroksyder, persulfater, ozonider, hydroperoksyder, persyrer og perkarbonater, azoforbindelser, diazoniumsalter, diazotater, peroksyulfonater, trialkylboran-oksygensystemer og aminoksyder. Azobisisobutyronitril er spesielt anvendelig i foreliggende oppfinnelse. Katalysatoren brukes i konsentrasjoner varierende fra omkring 0,01 til

omkring 1,0 vektprosent av monomerenes totalvekt. Andre kjente fritt-radikal-initierende katalysatorer, slik som belysning eller bestråling med gammastråler, kan også brukes.

Polymerisasjonen av monomere gjennomføres ved temperaturer varierende mellom -80°C og 120°C for varierende tidsperioder avhengig av monomertypen som brukes, og den anvendte polymerisasjonsteknikken. Valget av en spesiell reaksjonstemperatur avhenger for en stor del av den anvendte initiatoren, og den forønskede polymerisasjonsgraden. For suspensjonspolymerisasjoner er temperaturer på fra omkring 40°C til 70°C i nærvær av en azotype-initiator generelt blitt funnet å være effektivt. Det er også blitt funnet at polymerens relative viskositet til en viss grad avhenger av konsentrasjonen av dienpolymeren og også av polymerisasjonstiden og -temperaturen. Den relative viskositeten kan økes ved å øke mengden av den anvendte dienpolymeren. Økning av tid og temperatur påvirker polymerisasjonsgraden og bevirker en svak økning i den relative viskositeten til den fremstilte polymeren. Ved således å variere tiden, temperaturen og konsentrasjonen av dienpolymeren, kan det oppnås polymerer med varierende relative viskositeter og dette gir større muligheter for valg av polymerisasjonsbetingelser. Slike variasjoner ligger innenfor fagmannens vurderingsområde.

I hvilken som helst av de foregående polymerisasjonsprosesser kan det innføres hvilke som helst andre additiver som er vanlig brukt i polymerisasjonsblandinger. Andre fremgangsmåter som hurtigstopping av polymerisasjonen ved et forønsket punkt, kan også anvendes i henhold til foreliggende oppfinnelse.

Polymerisasjonsproduktene i henhold til foreliggende oppfinnelse kan tilblandes forskjellige vanlige inerte additiver som fyllstoffer, fargestoffer og pigmenter. Polymerisasjonsproduktene kan også tilblandes slagmodifiserende midler, plastifiseringsmidler, smøremidler, ytterligere varmestabilisatorer og stabilisatorer mot ultrafiolett lys, om ønsket.

Oppfinnelsen vil bli ytterligere belyst i de følgende eksempler som er representative for de forskjellige polymerisasjonssystemene, hvor suspensjonspolymerisasjon er foretrukket.

EKSEMPLER

Suspensjonspolymerisasjon.

Den følgende suspensjonspolymerisasjonsfremgangsmåten anvendes hvis ikke annet er angitt. Reaksjonsblandingen eller chargen anbringes tillukket i en kvart sodaflaske, flasken neddykkes i et temperaturregulert vannbad som holdes ved 58°C , og polymerisasjonen gjennom-

føres i løpet av 16 timer. Flasken roteres opp-ned 41 ganger i minuttet i vannbadet for å sørge for omrøring. Chargen består av følgende materialer i mengder gitt i omtrentlige vektdeler:

<u>Charge</u>	<u>Vektdeler (tørt)</u>
Vinylklorid	100
Vann (avionisert)	233
Suspensjonsmiddel (hydroksymetylcellulose)	0,167
Initiator (azobisisobutyronitril)	0,2
Dienpolymer	0,2

EKSEMPEL 1

Det fremstilles en polymer, idet det som dienpolymer anvendes en viskøs, vinylkloridoppløselig lavmolekylær styren/butadiensampolymer inneholdende ca. 25 vektprosent styren som har en gjennomsnittlig viskositetsmolekylvekt på omkring 1750, som leveres av American Synthetic Rubber Corp. of Louisville, Kentucky, under varebetegnelsen "FLOSBRENE 25 VLV" (-100 mesh). Polymeren fremstilt i henhold til dette eksempel har en relativ viskositet på 2,44 målt ved 30°C under anvendelse av en oppløsning av 1 gram polymer oppløst i 100 gram cykloheksanon i et Ubbelohde-viskosimeter.

EKSEMPEL 2

Det fremstilles en polymer, idet det som dienpolymer anvendes en 1,2-polybutadienhomopolymer som har en molekylvekt på mellom 1000 og 2000 og inneholder omtrent 80 % vinyltilleggsgrupper, levert av Philips Petroleum under varebetegnelsen "BUTAREZ HTH".

EKSEMPEL 3

Det fremstilles en polymer, idet det som butadienpolymer anvendes en polybutadienpolymer med hydroksylendegrupper som har en molekylvekt på mellom omkring 1000 og 2000 og et jodtall på 398, levert av Sinclair Petrochemicals, Inc., under varebetegnelsen "POLY B-D R-45M".

Tilnærmingen av aktuelle prosessbetingelser og fastleggelsen av en polymers bearbeidbarhet kan foretas i et laboratorium ved hjelp av et smeltetorsjonsreometer. Instrumentet som hovedsakelig er et dynamometer, måler torsjonskraften som kreves for å holde blanderotorene i omdreining med en konstant hastighet mens polymeren smeltes. Generelt stiger torsjonen fra et lavt punkt når polymerprøven er i pulverform til et høyt punkt ved smeltning, hvorefter torsjonen synker til et mellomliggende likevektspunkt eller likevektstorsjon. Torsjonen forblir konstant inntil polymeren nedbrytes, hvorefter torsjonen øker på grunn av

polymertverrbinding. Likevektstorsjonsverdien bestemmer den arbeidsmengde i grammeter som må anvendes på polymeren for å bearbeide denne.

I den følgende tabellen er gjengitt verdiene målt i smeltetorsjonsreometeret for polymerene i eksemplene 1 - 3 sammenlignet med reometerverdiene for to vanlige polyvinylkloridhomopolymere. Forsøksprøvene omfatter 100 vektdeler polymer, 3 vektdeler stabilisator og 0,5 vektdeler smøremiddel (kalsiumstearat). Tabellen gir også relative viskositetsverdier.

Produkt fra eksempel	Tabell	
	Relativ viskositet	Smeltetorsjonsreologi i grammeter.
1	2,44	2220
2	--	2400
3	--	2400
Vanlig polyvinyl kloridhomopolymer		
1	2,12	2200
2	1,98	1800

De relative viskositetsdata i tabellen er en indikasjon på molekylvekten. Generelt kan det sies at når den relative viskositeten øker, så øker også molekylvekten. Som det vil sees av tabellen, har produktet i eksempel 1 en høyere relativ viskositet og derfor en høyere molekylvekt enn den først angitte vanlige polyvinylkloridhomopolymeren, og, generelt, når den relative viskositeten øker, så øker også arbeidsmengden som kreves for å bearbeide polymeren. Som det imidlertid kan sees av tabellen, er arbeidsmengdene som er nødvendige for å bearbeide produktet i eksempel 1 og den første av de vanlige polyvinylkloridpolymerene, tilnærmet like selv om produktet i eksempel 1 har en høyere relativ viskositet enn homopolymeren.

De foregående eksempler har illustrert fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse under anvendelse av vinylklorid som vinylhalogenidmonomeren. Andre vinylhalogenidmonomere som vinylbromid, vinyljodid, vinylidenklorid, vinylidenbromid, vinylidenjodid og blandinger av disse kan erstatte vinylkloridet med samme resultat. Vinylfluorid og vinylidenfluorid som har meget lave damptrykk, kan også anvendes i høytrykkspolymerisasjonskar. Som eksempel kan nevnes at 155 deler vinylidenklorid eller 90 deler vinylklorid/15,5 deler vinylidenklorid kan brukes istedenfor 100 deler vinylklorid med samme resultat.

Forskjellige sampolymerer og terpolymerer under anvendelse av ikke-vinylhalogenidtype-monomerer i kombinasjon med vinylhalogenidmonomere kan også fremstilles med samme resultat. Eksempelvis kan

80 deler vinylklorid/15,5 deler vinylidenklorid/27,5 deler dietylfumarat, eller 90 deler vinylklorid/13,75 deler vinylacetat, eller 80 deler vinylklorid/41,5 deler monometylmaleat, eller 90 deler vinylklorid/16 deler etylakrylat, eller 90 deler vinylklorid/8,5 deler akrylnitril, eller 90 deler vinylklorid/11,5 deler vinyletyleter brukes istedenfor 100 deler vinylklorid i de foregående eksemplene. Hvilken som helst annen vinylhalogenidtype-monomer, slike som de ovenfor angitte, kan med samme mulighet erstatte vinylklorid for fremstilling av sampolymerer og terpolymerer.

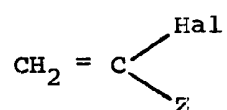
De foregående eksempler har illustrert fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse under anvendelse av polybutadienhomopolymerer og styren/butadiensampolymerer. Andre dienpolymerer som polyisopren, naturgummi, polyklorpren og sampolymerer av disse kan også brukes med samme mulighet for fremstilling av polymerer i henhold til fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Polymerene fremstilt i henhold til foreliggende oppfinnelse kan brukes for slike anvendelsesformål som behandling av kalandrert film, blåsestøpte flasker, sprøytestøpte flate underlag og blåste filmer, sprøytestøpte gjenstander, rør, i sprøytestøpning, i belegning av fluidiserte lag, i elektrostatisk pulversprøyting, i rotasjonsstøpning, som tilsetningsmidler til andre polymerer for å øke seigheten av den resulterende blandingen, eller hvor som helst hvor polyvinylklorid for tiden brukes. Det vil forstås at polymerene i henhold til oppfinnelsen kan blandes med additiver som vanligvis anvendes i belegning, impregnering og støpning.

I henhold til foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av en ny klasse vinylhalogenidpolymerer som oppviser forbedrede forarbeidningsegenskaper uten at det gis avkall på de fysikalske egenskaper.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte for fremstilling av vinylhalogenidpolymerer som oppviser forbedrede forarbeidningsegenskaper uten at det gis avkall på fysikalske egenskaper, ved i nærvær av en fri-radikal-initiator å polymerisere en etylenisk umettet monomerblanding som inneholder minst 50 vekt% vinylhalogenid av formelen:



hvor Z er hydrogen eller halogen, og Hal betyr halogen, fortrinnsvis vinylklorid, i nærvær av en polymeriserbar, i organisk oppløsningsmiddel oppløselig dienpolymer med molekylvekt under ca. 20 000 og som består av homopolymerer av konjugerte diener med 4-8 karbonatomer, eller kopolymerer av de nevnte diener med andre etylenisk umettede monomerer, med tilgjengelig umettethet, k a r a k t e r i s e r t ved at dienpolymeren anvendes i en mengde av fra 0,05 til 0,5 vekt%, i fravær av andre forbindelser som kan modifisere polymeren.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det som dienpolymer anvendes et polybutadien med molekylvekt under 5 000.