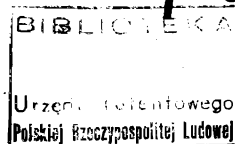


C08 d 1/16



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 43906

Kl. 39 ^{b3, 1/16} ~~2, 21/16~~

Montecatini Società Generale
per l' Industria Mineraria e Chimica
Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania elastomerów otrzymywanych z polimerów i kopolimerów alfa — olefin

Patent trwa od dnia 13 czerwca 1958 r.

Pierwszeństwo: 14 czerwca 1957 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania elastomerów, otrzymywanych z polimerów i kopolimerów α — olefin.

Wytwarzanie elastomerów z liniowych, zasadniczo nasyconych i bezpostaciowych polimerów α — olefin, przez wulkanizację nienasyconym związkiem organicznym, posiadającym jedną lub większą liczbę funkcyjnych grup kwasowych w cząsteczce w obecności inicjatorów rodnika jest opisane we wcześniejszym zgłoszeniu patentowym.

Mechaniczne i sprężyste właściwości tych elastomerów polepsza się, jeżeli do mieszanki wulkanizowanej dodaje się oprócz wymienionych składników wielofunkcyjnych — substancji zasadowych takich, jak na przykład tlenki metali. Otrzymywane elastomery wykazują gęstość i wyższy współczynnik sprężystości niż elastomery otrzymywane przez wulkanizację, bez dodawania tlenków metali.

Przez wprowadzenie tlenków metali w nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznej grup kwasowych obecnych w masie polimeru, otrzymuje się produkty nieprzeźroczyste. Ponadto, wprowadzenie grup polarnych wszczepionych w łańcuch polimeru ma niekorzystny wpływ na jego właściwości elektryczne i polimer może stać się w pewnej mierze hydrofilowym.

Z drugiej strony jest rzeczą znaną, że aktywatory rodnika mogą powodować tworzenie się wiązań poprzecznych także w polimerach węglowodorów nasyconych, np. w polietylenie, i że to tworzenie się wiązań poprzecznych jest zasadniczo spowodowane wiązaniem się rodników utworzonych w łańcuchu polimeru przez reakcję z inicjatorem. Takiemu tworzeniu się wiązań poprzecznych z reguły towarzyszy rozpad głównego łańcucha polimeru, który zachodzi właśnie, gdy w polimerze znajdują się

pierwszorzędowe atomy węgla. Przez obecność danych grup lub wiązań podwójnych w polimerze można wpływać na przewagę tworzenia się wiązań poprzecznych w porównaniu z rozpadem. Stwierdzono już też (patrz Mark, Tobolsky, *Physical Chemistry of high polymeric Systems*, Interscience Publ. N. Y. (1950) str. 486), że boczne grupy metylowe mogą powodować reakcję rozpadu. Ponieważ reakcję rozpadu i reakcję łączenia się (kolejno podzielone na reakcję tworzenia się wiązań poprzecznych i reakcję tworzenia łańcuchów bocznych), są spowodowane przez aktywatory rodników, jest oczywiste, że przez zwiększenie stężenia aktywatorów rodników w mieszaninie z danym polimerem, albo rozpad głównego łańcucha polimeru, albo tworzenie się wiązań poprzecznych może zwiększać się zależnie od tego czy pierwsze, czy drugie zjawisko od początku przeważa.

Jeżeli doda się do mieszaniny substancji zdolnych do tworzenia trwałych rodników (np. sześciocykloetanu), czynników peptyzujących lub ogólnie inhibitorów rodników albo niektórych rodzajów antyutleniaczy, można osiągnąć przewagę reakcji rozpadu, ponieważ związki te mają właściwość blokowania rodników obecnych w łańcuchach polimeru, przez co uniemożliwiają sprzęganie się ich i tworzenie wiązań poprzecznych. Powinno się więc pamiętać, że rodniki dostarczone przez inicjator rodników, mogą brać udział w reakcjach przerywania wzrostu łańcucha.

W liniowych zasadniczo nasyconych i bezpostaciowych polimerach i kopolimerach α -olefin, a w szczególności w polimerach etylenowo-propylenowych, przy stosunku etylenu do propyleny w szerokich granicach, występuje w obecności niektórych inicjatorów rodników znaczna przewaga reakcji łączenia się nad reakcjami rozpadu.

Z tych polimerów można otrzymywać wulkanizowane produkty nie rozpuszczające się w zwykłych rozpuszczalnikach polimeru wyjściowego i posiadające dobrą sprężystość przy uderzeniu i dobre właściwości mechaniczne.

Przez zwiększenie ilości inicjatora rodnika i przez to wzmożenie reakcji łączenia się, można otrzymać różne rodzaje elastomerów o stosunkowo dobrych właściwościach mechanicznych. Jest to prawdopodobnie związane z faktem, że aczkolwiek w wulkanizowanym polimerze główne łańcuchy mają bardzo zmniejszoną długość, to jednak liczba wiązań poprzecznych jest znacznie zwiększona.

Tablica I przedstawia główne właściwości mechaniczne elastomerów otrzymanych z kopolimerów etylenowo-propylenowego, zawierającego 57% etylenu (w molach), wulkanizowanego przy użyciu inicjatora rodnika nadtlenu dwukumylu w różnych ilościach

Tablica I

Liczba części nadtlenu dwukumylu na 100 części polimeru	Graniczna wytrzymałość na rozciąganie kg/cm^2	Wydłużenie przy zerwaniu %	Współczynnik przy 200% wydłużenia kg/cm^2
1	46	775	10
2	32	600	13
3	23	400	15

Produkty były wulkanizowane w temperaturze 160°C przez 30 minut.

Obecnie stwierdzono nieoczekiwanie, że można otrzymywać wulkanizowane elastomery o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych i sprężystych z liniowych, bezpostaciowych polimerów i kopolimerów α -olefin, jeżeli reakcja tworzenia się wiązań poprzecznych jest prowadzona w obecności pewnych, nienasyconych, zdolnych do polimeryzacji związków (które mogą być wolne od wysoko polarnych grup funkcyjnych) i inicjatorów rodników, które mogą także być obecne w polimerach wyjściowych, na przykład grupy nadtlenukowe lub wodoronadtlenkowe.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania zasadniczo nasyconego elastomeru, w którym zasadniczo bezpostaciowy, liniowy, wysokocząsteczkowy polimer lub kopolimer, zawierający α -olefinę o wzorze $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, w którym R oznacza niższą grupę alkilową został poprzecznie powiązany, w obecności inicjatora, działającego za pomocą mechanizmu rodnika, przez jeden lub większą liczbę węglowodorów aromatycznych, zdolnych do polimeryzacji i zawierających co najmniej jedno podwójne wiązanie etylenowe w cząsteczce lub przez alifatyczny dien.

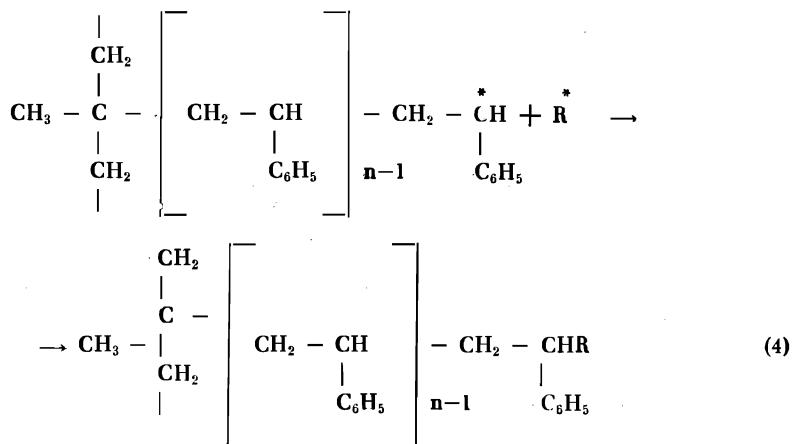
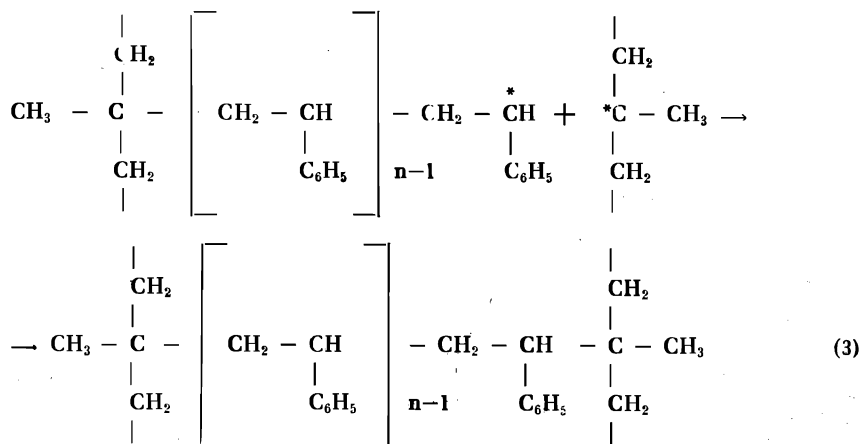
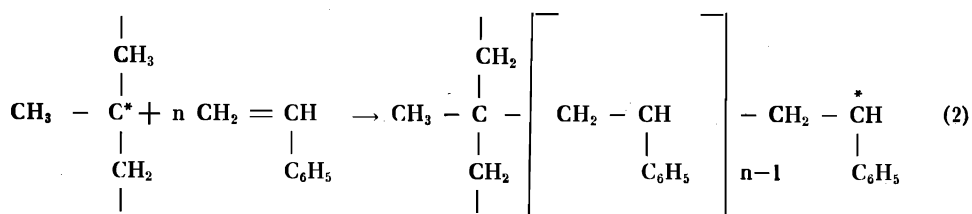
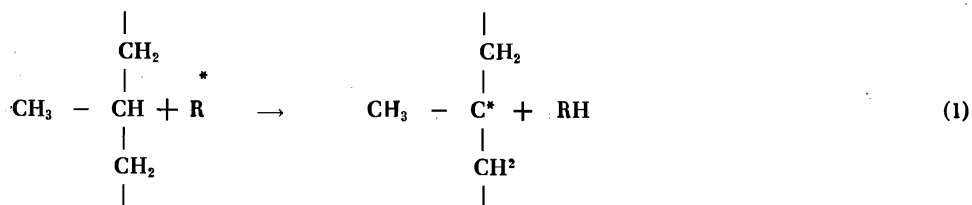
W wyniku rozkładu inicjatora rodnika lub grup zdolnych do rozkładu za pomocą mechanizmu rodnika, obecnych w polimerach wyjściowych, mogą się tworzyć wolne rodniki w łańcuchach polimeru.

W obecności węglowodoru zdolnego do polimeryzacji rodniki prawdopodobnie zapoczątko-

wują reakcje polimeryzacji powodujące tworzenie się poprzecznych wiązań między łańcuchami polimeru lub tworzenie się rozgałęzień w tych danych łańcuchach, w zależności czy reakcja przerywania wzrostu łańcucha zachodzi przez sprzęganie z rodnikiem umieszczonym na innym łańcuchu polimeru, czy z innym wolnym

rodnikiem, nie związanym z łańcuchami polimeru, takimi jak na przykład rodnik dostarczony przez inicjator.

W przypadku użycia styrenu jako węglowodoru zdolnego do polimeryzacji przebieg reakcji obrazują następujące równania:



W reakcji (4) ma miejsce tworzenie się rozgałęzienia bocznego, ponieważ reakcja przerywania wzrostu łańcucha została zapoczątkowana przez rodnik dostarczony przez inicjator. Jest rzeczą jasną, że przewaga jednej z dwóch reakcji (3) lub (4) będzie decydować o właściwościach otrzymywanego elastomeru, które zależą głównie od wiązań poprzecznych zgodnie z (3).

Jeżeli użyje się dwuwinylobenzenu zamiast styrenu jest większe prawdopodobieństwo, że łańcuch utworzony przez ten monomer i wszczepiony w kopolimer zgodnie z reakcją (2), dzięki podwójnej szansie polimeryzacji monomeru przerwie wzrost innego łańcucha polimeru, powodując przez to tworzenie się poprzecznych wiązań. W rzeczywistości przez użycie dwuwinylobenzenu zamiast styrenu, przy zachowaniu takiej samej koncentracji i takich samych innych warunków wulkanizacji, można otrzymać elastomery o lepszych właściwościach mechanicznych.

W następującej tablicy II są podane główne właściwości mechaniczne wulkanizowanych produktów, otrzymanych z kopolimeru, takiego jak w tablicy I, przy użyciu styrenu i dwuwinylobenzenu jako węglowodoru i nadtlenu dwukumylu (1 część na 100 części polimeru) jako inicjatora rodnikowego. Wulkanizowano w temperaturze 160°C w ciągu 30 minut.

Tablica II

Części styrenu na 100 części polimeru	Części DWB na 100 części polimeru	Graniczna wytrzymałość na rozciąganie kg/cm ²	Wydłużenie przy zerwaniu %	Współczynnik przy 200 % wydłużenia kg/cm ²
10	—	35	750	9
—	10	45	500	15
40	—	180	840	13
—	40	205	580	31

DWB jest to mieszanina zawierająca 60,5% dwuwinylobenzenu, 15,4% etylwinylobenzenu i 24,1% nasyconych aryloalkilowych węglowodorów.

Korzyść stosowania węglowodorów, zawierających dwa lub większą liczbę wiązań podwójnych zdolnych do polimeryzacji jest widoczną i można sądzić, że rozgałęzienia utworzone przez reakcję typu (4) mogą znowu być wzbu-

dzane przez wolne rodniki i przez to wzrasta możliwość tworzenia się poprzecznych wiązań. W węglowodorów posiadających dwa lub większą liczbę wiązań podwójnych zdolnych do polimeryzacji korzystnie jest stosować dwuwinylobenzen, butadien i podstawione butadieny.

Należy wspomnieć, że także przy użyciu węglowodorów posiadających tylko jedno podwójne wiązanie zdolne do polimeryzacji, na przykład styrenu, można otrzymywać z kopolimerów etylenowo-propylenowych typu wymienionego w tablicy I, wulkanizowane elastomery, o właściwościach niewątpliwie lepszych od właściwości wulkanizowanych produktów otrzymywanych przy użyciu samych inicjatorów rodników (Tablica III).

Tablica III

Części nadtlenu dwukumylu na 100 części kopolimeru	Części styrenu na 100 części kopolimeru	Graniczna wytrzymałość na rozciąganie kg/cm ²	Wydłużenie przy zerwaniu %	Współczynnik przy 200 % wydłużenia kg/cm ²
3	—	25	400	15
3	40	105	620	17
2	—	32	600	13
2	40	165	750	15

Zdolny do polimeryzacji węglowódor, jeżeli jest obecny w dostatecznie wysokim stężeniu, przypuszczalnie współdziała w kierunku zmniejszenia rozpadu polimeru wobec tego, że rodniki obecne w łańcuchu polimeru zostają natychmiast związane przez związek, zanim mogą zająć reakcje rozpadu łańcuchów polimerów.

Wskutek tego można otrzymywać różne stopnie tworzenia się wiązań poprzecznych zmniejszając ilość zdolnego do polimeryzacji węglowodoru zmieszanego z polimerem, przy tym samym stężeniu inicjatora rodnika. W tablicy IV podane są główne właściwości mechaniczne produktów otrzymywanych z kopolimeru takiego jak w tablicy I, wulkanizowanego przy użyciu jako zdolnego do polimeryzacji węglowodoru, dwuwinylobenzenu w różnych stężeniach oraz jako inicjatora rodnika, nadtlenu dwukumylu, w stężeniu 2 części wagowych na 100 części kopolimeru.

Tablica IV

Części DWB na 100 części kopolimeru	Granica wytrzymałości na rozciąganie kg/cm ²	Wydłużenie przy zerwaniu %	Współczynnik przy 200 % wydłużania kg/cm ²
—	32	600	13
10	58	500	16
20	115	450	33
40	135	450	37

Wulkanizowanie prowadzono w temperaturze 160°C w ciągu 30 minut. DWB jest to mieszanina zawierająca 60,5% dwuwinylobenzenu, 15,4% etelowylobenzenu, 24,1% nasyconych węglowodorów aryloalkilowych.

Właściwości elastomerów otrzymywanych sposobem według wynalazku mogą więc zmieniać się w szerokim zakresie, w zależności od ilości i rodzaju zdolnego do polimeryzacji węglowodoru i użytego inicjatora rodników.

Jako zdolne do polimeryzacji węglowodory można stosować styren, dwuwinylobenzen, butadien, izopren, dwumetylobutadien i inne monomeryczne węglowodory oraz ich mieszaniny.

Inicjatorem rodników mogą być nadtlarki, wodoronadtlenki lub nadtstry, takie jak na przykład nadtlarki: dwubenzoylu, dwukumylu, trzeciorzędowego butylu, chlorobenzoylu, oraz nadbenzoesan trzeciorzędowego butylu.

Zasadniczo nasycone polimery, które można stosować do wytwarzania elastomerów sposobem według wynalazku, są liniowymi wysokocząsteczkowymi i bezpostaciowymi polimerami alifatycznymi α – olefin, zwłaszcza propylen i butenu i kopolimerami tych ostatnich z etylenem, przy czym pożądana jest zawartość 20–80% etylenu w makrocząsteczkach tych ostatnich.

Zmieszanie zdolnego do polimeryzacji węglowodoru i aktywatora rodnika z polimerem, można przeprowadzić w mieszalnikach zazwyczaj używanych do naturalnych i syntetycznych gum w warunkach procesu (temperatura, czas itd.) zależnych zarówno od rodzaju inicjatora rodnika i zdolnego do polimeryzacji węglowodoru, jak i ich stężenia w mieszaninie z polimerem.

Elastomery otrzymane sposobem według wynalazku posiadają stosunkowo niski początkowy współczynnik sprężystości i wysoką graniczną

wytrzymałość na rozciąganie. Krzywa naprężenia – wydłużenia jest typu charakterystycznego dla produktów krystalizujących przy rozciąganiu.

Gęstość elastomerów otrzymywanych sposobem według wynalazku jest zawsze mniejsza od 1 kg/dm³, co stanowi dużą ich zaletę przy różnych zastosowaniach. W odróżnieniu od dotychczas znanych syntetycznych gum, elastomery otrzymywane sposobem według wynalazku mogą osiągnąć wysoką graniczną wytrzymałość na rozciąganie bez dodawania wzmacniających wypełniaczy.

Jednakże można, jeżeli to jest pożądanym, wprowadzić wzmacniające wypełniacze stosowane do gum syntetycznych lub naturalnych, takie jak na przykład tlenki metali, krzemiany, krzemionka i sadza. Otrzymuje się wówczas elastomery o wyższym początkowym współczynniku sprężystości i lepszej odporności na ścieranie.

Dalszą korzystną właściwością elastomerów jest ich przezroczystość, która umożliwia zastosowanie ich, gdy wymagany jest produkt bezbarwny.

Ta bezbarwność umożliwia również dodawanie pigmentów barwiących w szerokiej skali kolorów, w jasnych lub ciemnych odcieniach, przy zachowaniu przezroczystości elastomerów.

Dalsza korzystna właściwość elastomerów polega na tym, że przez dodawanie zdolnego do polimeryzacji monomeru polepsza się plastyczność i lepkość wulkanizowanego polimeru, wskutek czego łatwiejszy jest do obróbki i bardziej nadaje się do tego rodzaju użytku, gdy jest niezbędną pewną lepkość wulkanizowanego polimeru (produkcja opon itd.).

Lepkość znika po wulkanizacji ponieważ monomer polimeryzuje.

Następujące przykłady objaśniają wynalazek: Przykład I. 100 części bezpostaciowego, liniowego kopolimeru etylenowo-propylenowego, zawierającego 43% wagowych propyleny, posiadającego ciężar cząsteczkowy około 200 000 (oznaczony za pomocą lepkościomierza) miesza się z 20 częściami mieszaniny składającej się z 60,5% dwuwinylobenzenu, 15,4% etylowylobenzenu i 24,1% nasyconych węglowodorów aryloalkilowych. Następnie dodaje się 2,4 części nadtlarku dwu-trzeciorzędowego butylu i homogenizuje przez 10 minut.

Następnie mieszaninę wulkanizuje się w ciągu 20 minut w temperaturze 200°C w prasie z zamkniętymi matrycami, pod ciśnieniem oko-

ło 70 kg/cm². Z otrzymanego arkusza pobiera się próbki zgodnie z ASTM D 412-51T, które poddaje się próbom mechanicznym w temperaturze pokojowej, z szybkością oddzielenie od uchwytu 50 mm/min.

Wulkanizowany produkt posiada następujące właściwości mechaniczne:

graniczna wytrzymałość na rozciąganie 125 kg/cm²
wydłużenie przy zerwaniu 720%

współczynnik przy 200% wydłużenia 15 kg/cm²

Przykład II. 100 części kopolimeru styrenowo-propylenowego, jak w przykładzie I miesza się z 20 częściami mieszaniny składającej się z 60,5% dwuwinylobenzenu, 15,4% etylowinylobenzenu i 24,1% nasyconych węglowodorów aryloalkilowych, dodaje 2 części nadtlenu dwukumylu i całość homogenizuje się przez 10 minut.

Mieszaninę wulkanizuje się w ciągu 30 minut w temperaturze 160°C w prasie z zamkniętymi matrycami, pod ciśnieniem około 70 kg/cm².

Wulkanizowany produkt posiada następujące właściwości mechaniczne (oznaczone jak opisano w przykładzie I).

Graniczna wytrzymałość na rozciąganie 114 kg/cm²
wydłużenie przy zerwaniu 440%

współczynnik przy 200% wydłużenia 33 kg/cm²

Przykład III. 100 części kopolimeru etylenowo-propylenowego, jak w przykładzie I, miesza się z 20 częściami mieszaniny zawierającej 60,5% dwuwinylobenzenu, 15,4% etylowinylobenzenu i 24,1% nasyconych węglowodorów aryloalkilowych. Następnie dodaje się 200 części sadzy (MPO) i 2 części nadtlenu dwukumylu i całość homogenizuje przez 15 minut. Otrzymaną mieszaninę wulkanizuje się w ciągu 30 minut w temperaturze 160°C w prasie z zamkniętymi matrycami, pod ciśnieniem około 70 kg/cm².

Wulkanizowany produkt posiada następujące właściwości mechaniczne (oznaczone jak opisano w przykładzie I).

graniczna wytrzymałość na rozciąganie 114 kg/cm²
wydłużenie przy zerwaniu 420%
współczynniki przy 200% wydłużenia 49 kg/cm²

Przykład IV. 100 części kopolimeru etylenowo-propylenowego, jak w przykładzie I miesza się z 40 częściami mieszaniny, zawierającej 60,5% dwuwinylobenzenu, 15,4% etylowinylobenzenu i 24,1% nasyconych węglowodorów ary-

loalkilowych. Następnie dodaje się 3 części nadtlenu dwukumylu i całość homogenizuje się w ciągu 10 minut.

Następnie mieszaninę wulkanizuje się w ciągu 30 minut w temperaturze 160°C w prasie z zamkniętymi matrycami, pod ciśnieniem około 70 kg/cm².

Wulkanizowany produkt posiada następujące właściwości mechaniczne, oznaczone jak w przykładzie I

graniczna wytrzymałość na rozciąganie 128 kg/cm²
wydłużenie przy zerwaniu 345%

współczynnik przy 200% wydłużenia 56 kg/cm²

Przykład V. 100 części kopolimeru etylenowo-propylenowego, jak w przykładzie I, miesza się z 40 częściami mieszaniny zawierającej 60,5% dwuwinylobenzenu, 15,4% etylowinylobenzenu i 24,1% nasyconych węglowodorów aryloalkilowych, dodaje 1 część nadtlenu dwukumylu i całość homogenizuje przez 10 minut.

Mieszaninę tę wulkanizuje się w ciągu 30 minut w temperaturze 160°C, w prasie z zamkniętymi matrycami, pod ciśnieniem około 70 kg/cm².

Wulkanizowany produkt posiada następujące, oznaczone jak w przykładzie I, właściwości mechaniczne:

graniczna wytrzymałość na rozciąganie 206 kg/cm²
wydłużenie przy zerwaniu 575%

współczynnik przy 200% wydłużenia 31 kg/cm²

Przykład VI. 100 części bezpostaciowego, liniowego kopolimeru etylenowo-propylenowego, zawierające 57% wagowych polipropylenu i posiadającego ciężar cząsteczkowy około 200 000 (oznaczony za pomocą lepkościomierza) miesza się z 40 częściami styrenu.

Dodaje się 1 część nadtlenu dwukumylu i całość homogenizuje się przez 10 minut. Mieszaninę wulkanizuje się w ciągu 30 minut, w temperaturze 160°C w prasie z zamkniętymi matrycami, pod ciśnieniem około 70 kg/cm².

Wulkanizowany produkt posiada następujące oznaczone jak w przykładzie I, właściwości mechaniczne:

graniczna wytrzymałość na rozciąganie 178 kg/cm²
wydłużenie przy zerwaniu 845%

współczynnik przy 200% wydłużenia 13 kg/cm²

Przykład VII. 100 części kopolimeru etylenowo-propylenowego jak w przykładzie VI, miesza się z 40 częściami styrenu, dodaje 2 części nadtlenu dwukumylu i całość homogenizuje przez 10 minut.

Tę mieszaninę wulkanizuje się przez 30 minut w temperaturze 160°C w prasie z zamkniętymi matrycami, pod ciśnieniem około 70 kg/cm².

Wulkanizowany produkt posiada następujące, oznaczone jak w przykładzie I, właściwości mechaniczne:

granica wytrzymałości na rozciąganie	166 kg/cm ²
wydłużenia przy zerwaniu	755%
współczynnik przy 200% wydłużenia	15 kg/cm ²

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elastomerów otrzymywanych z polimerów i kopolimerów α - olefin, znamienny tym, że zasadniczo bezpostaciowy, liniowy, wysokocząsteczkowy polimer lub kopolimer, zawierający α - olefinę, o wzorze $CH^2 = CHR$, w którym R oznacza niższą resztę alkilową, poddaje się poprzecznemu związaniu, w obecności inicjatora działającego mechanizmem rodnika, za pomocą jednego lub większej liczby zdolnych do polimeryzacji aromatycznych węglowodorów zawierających w cząsteczce jedno etylenowe podwójne wiązanie lub alifatycznego dienu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że polimer lub kopolimer miesza się ze zdolnym do polimeryzacji węglowodorem w temperaturze 30–70°C, dodaje inicjatora i wulkanizuje mieszaninę w temperaturze wyższej od temperatury wytwarzania mieszaniny.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że temperatura wynosi 100–250°C.
4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że jako polimer stosuje się polipropylen lub polibuten – (1).

5. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że jako kopolimer stosuje się kopolimer propylenu lub butenu – (1) z etylenem.
6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że kopolimer zawiera 20–80% wagowych, korzystnie 40–60% wagowych etylenu.
7. Sposób według zastrz. 1–6, znamienny tym, że jako węglowodór stosuje się styren lub etylowinylobenzen.
8. Sposób według zastrz. 1–7, znamienny tym, że jako węglowodór stosuje się dwuwinylobenzen, butadien lub podstawiony butadien.
9. Sposób według zastrz. 1–8, znamienny tym, że węglowodór stosuje się w ilości 5–40% wagowych polimeru lub kopolimeru.
10. Sposób według zastrz. 1–9, znamienny tym, że jako inicjator stosuje się nadtlenek, wodoronadtlenek lub nadester.
11. Sposób według zastrz. 10, znamienny tym, że jako inicjator stosuje się nadtlenek: dwubenzoilu, dwukumylu, trzeciorzędowego butylu, chlorobenzoilu, lub nadbenzoesan trzeciorzędowego butylu.
12. Sposób według zastrz. 1–11, znamienny tym, że stosuje się inicjator w ilości 0,5–10% wagowych polimeru lub kopolimeru.
13. Sposób według zastrz. 1–12, znamienny tym, że wprowadza się do mieszaniny wypełniacz taki jak tlenek metalu, krzemian, krzemionkę lub sadzę.

Montecatini Società Generale
per l'Industria Mineraria
e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy