

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 119382

Int. Cl. C 08 c 11/04 Kl. 39b²-11/04

Patentsøknad nr. 161.397 Inngitt 24.I 1966

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 11.V 1970

Prioritet begjært fra: 29.I- og 17.XII-65 Frankrike,
nr. PV 3722 og PV 42.738

Compagnie Francaise de Raffinage,
5, Rue Michel-Ange, Paris, Seine, Frankrike.

Oppfinnere: Jaques Grosmangin, 142 Boulevard Albert 1er,
Le Havre, Seine, Maritime, Jaques Dauphin,
215 Boulevard Francois 1er, Le Havre, Seine Maritime og
Albert Bouteville, 29, Rue Ferry, Le Havre, Seine
Maritime, Frankrike.

Fullmektig: Siv.ing. Karsten B. Halvorsen.

Fremgangsmåte for fremstilling av hvite forsterkende
fyllstoffer for naturlig og syntetisk gummi og
elastomerer.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling
av modifiserte hvite fyllstoffer egnet for anvendelse som for-
sterkende fyllstoffer i naturlig og syntetisk gummi og elastomerer.

I dag benyttes som kjent kjönrök i dens mange variasjoner til dette
formål. Den forbedrer, alt etter hvilken type som er benyttet,
den ene eller den annen egenskap av den gummimasse som den blandes
inn i. Av denne grunn betegnes kjönrök som forsterkende fyllstoff.
Anvendelsen av dette stoff gjør det imidlertid umulig å oppnå hvite
blandinger som kan være ønskelig til mange formål.

119382

Man har derfor forsøkt å erstatte de forskjellige former av kjönrök med hvite fyllstoffer. Enkelte finmalte materialer som naturlig forekommende kvarts, kiselgur, talkum, asbest, kritt, magnesium og bariumsulfat virker som inerte fyllstoffer med det eneste formål å senke prisen av blandingene. Andre stoffer som sinkoksyd, leire, kaolin, ultrafine kalsiumkarbonater, kolloidal kiseltsyre, kalsiumsilikat og aluminiumsilikat fremviser imidlertid noe mer interessante egenskaper, idet de i større eller mindre grad kan forbedre bearbeidbarheten og blandingsegenskapene for gummi-blandingene eller noen av deres mekaniske eller elektriske egenskaper.

Et fyllstoff er ikke aktivt dersom ikke partiklene dispergeres grundig i den gummiaktige masse og bindes solid til denne. Hvilke faktorer som gjør et fyllstoff aktivt, er fremdeles gjenstand for forskning. Dispergeringsevnen av partiklene og deres kjemiske natur har bl.a. innvirkning på forsterkningen av de mekaniske egenskaper.

For å forbedre partiklenes adhesjon eller binding til gummimassen, er det allerede foreslått å bruke forskjellige kunstgrep, som f.eks. innblanding av fettsyrer, tilsetning av aktivatorer og akselleratorer, som kan forårsake dannelsen av bindinger mellom gummimaterialet og fyllstoffet, modifisering av fyllmaterialet med silaner, etc. Ingen av disse forsøk synes imidlertid å ha gitt noen helt tilfredsstillende løsning av problemene, idet sort gummi fremdeles har størst anvendelse endog på områder hvor det kunne være ønskelig å benytte hvite blandinger.

Foreliggende oppfinnelse bygger på den erkjennelse at enkelte fyllstoffer har evne til å adsorbere umettede hydrokarboner, som polymeriseres spontant på overflaten av partiklene enten i kald tilstand eller under påvirkning av den frigjorte adsorpsjonsvarme. Fortsatte studier har nå gjort det mulig å modifisere visse hvite mineral-fyllstoffer ved å innhulle de mineralpartikler som tjener som bærere i en tynn hinne av polymeriserte forbindelser som bindes kraftig til det ubehandlede fyllstoff, og som har affinitet

til gummi massen og reagerer med den under dannelse av kryssbindinger. Affiniteten overfor gummi letter innblandingen av det modifiserte fyllstoff, mens dannelsen av et tredimensjonalt nettverk deretter fører til forsterkning av de mekaniske egenskaper for blandingen.

Foreliggende oppfinnelse angår således en fremgangsmåte for fremstilling av hvite forsterkende fyllstoffer for naturlig og syntetisk gummi og elastomerer, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at partikler av et rå-fyllstoff med en spesifikk overflate på mellom 10 og 1000 m²/g underkastes en tørking for å fjerne i det minste det vann som disse partikler inneholder på sin overflate, at de deretter bringes i berøring med damper av et diolefin med konjugerte dobbeltbindinger fra den gruppe som omfattes av isopren, piperylen, dimetylbutadien eller 1,3-metylpentadien, for derved å fremkalle adsorbering, polymerisering og poding av dette diolefin på partiklene, og at disse partikler eventuelt underkastes en ekstrahering ved hjelp av et oppløsningsmiddel for å fjerne monomerer og polymerer av diolefinet som ikke er bundet til fyllstoffet, hvorefter sporene av dette oppløsningsmiddel tilslutt fjernes fra partiklene. På de faste partikler som tjener som bærere, foregår således både adsorpsjonen, polymerisasjonen og podingen av de nevnte diener med konjugerte dobbeltbindinger.

Andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Rå-fyllstoffer som kan forbedres ved hjelp av foreliggende fremgangsmåte er slike som allerede selv kan tjene som hvite fyllstoffer og som dessuten har polymeriserende virkning på de ovenfor nevnte monomerer.

Av disse skal særlig nevnes aluminiumsilikater, talkum, montmorillonit, bentonit, leire, kaolin, meget fin kalsiumkarbonat, kalsiumsilikat og aluminiumoksyd, idet minste dersom disse substanser har tilstrekkelig spesifikk overflate, dvs. 10-1000 m²/g,

119382

fortrinnsvis 20-100 m²/g. Kaolin og kommersielt tilgjengelige silisiumaluminater foretrekkes.

Det kan benyttes vannfrie bærere, dvs. slike hvor konstitusjonsvannet er fjernet ved en passende behandling. Således benyttes f.eks. kaolin eller leire som på forhånd er kalsinert. Denne ekstra arbeidsoperasjon er imidlertid en relativt betydelig ulempe. Det er imidlertid fastslått at den heller ikke er absolutt nødvendig, idet det er oppnådd utmerkede forsterkende fyllstoffer for gummi ved å benytte bærermaterialer som ikke er befridd for konstitusjonsvannet. Disse materialer er ganske enkelt tørket for å fjerne vann som er adsorbert til overflaten. Takket være denne enkle tørkeprosess unngås en økning av fremstillingsomkostningene.

Fremgangsmåten kan utføres på følgende måte dersom det f.eks. benyttes isopren som hydrokarbon.

Det faste bærermaterial kondisjoneres først i form av små pulveriserbare brikker som er formet i en presse, slik at det mellom disse dannes hulrom som bidrar til å øke adsorpsjonen (og som knuses under blandingsprosessen).

Den foretrukne utførelsesform for den resterende del av prosessen består i å anbringe en passende mengde av bærermaterialet i en beholder, hvor det tørkes ved ca. 120°C i ca. 1 time f.eks. under nitrogenatmosfære. Beholderen settes deretter i forbindelse med et oksygenfritt isoprenreservoir, som har samme temperatur som beholderen, f.eks. værelsestemperatur. Isoprendampene adsorberes til en viss grad på bærermaterialet og polymeriseres i kontakt med dette. Dersom omsetningen foretas uten avkjøling, vil den eksotermiske reaksjon forårsake en rask temperaturstigning i den faste masse og nedsette adsorpsjonen. Temperaturen holdes derfor så nær værelsestemperatur som mulig ved hjelp av et termostatbad, og adsorpsjonsprosessen gis anledning til å strekke seg over noen timer. Polymerisasjonen av isoprenet foregår samtidig i løpet av samme tidsrom.

Etter dette trinn ekstraheres den oppnådde blanding med et flytende løsningsmiddel for den resulterende polymer. Løsningsmidlet kan f.eks. være et aromatisk hydrokarbon, som befrir den faste masse for adsorbert, men ikke polymerisert monomer samt for homopolymerer som er dannet i kontakt med bærer materialet, men som ikke er bundet til dette. Etter ekstraheringen inneholder den faste blanding fremdeles polymer som ikke lar seg ekstrahere med dette løsningsmiddel. Denne er bundet kraftig til bærer materialet ved poding. For lettvinthets skyld er denne polymerfraksjon betegnet "podepolymerer" (graft polymers) uten at dette er tenkt å skulle dekke en bestemt polymerisasjons- og bindingsmekanisme.

Den ekstraksjonsmiddelrest som er igjen i den faste blanding fjernes tilslutt f.eks. ved fordamping under vakuum eller under en luftstrøm. Bærer materialet som er innkapslet i den dannede podepolymer, er derved klart for innblanding i gummi- eller elastomer-masser.

Polymeriseringen av monomer og podingen av polymeren til bærer materialet skjer samtidig med adsorpsjonen av monomeren. Den monomer-mengde som polymeriseres, og som i form av polymer podes, avhenger av den anvendte reaksjonstemperatur og av adsorpsjonsprosessens varighet. En temperaturøkning utover værelsestemperatur begunstiger polymeriseringen, men svekker podingen.

For å oppnå en virksom modifisering av fyllstoffet er det ikke nødvendig at store polymer-mengder podes til de faste partikler. Den mest formålstjenlige mengde avhenger av overflaten av bærer materialet, og utgjør vanligvis ikke mer enn 10 vektprosent av det faste stoff. Som oftest er en mengde på 1-3% passende. Det er grunn til å anta at disse mengder tilsvarende 1-10, fortrinnsvis 2-4 monomolekylære lag av det podete produkt.

Eksempel 1

Som bærer material ble det benyttet "Charente"-kaolin med et innhold av konstitusjonsvann på ca. 12 vektprosent og med den til-

119382

nærmeste formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Denne kaolin er i handel under betegnelsen "Argirec B 24".

Dette fyllstoff ble utsatt for en enkel tørking ved å varmes opp til 120°C i ca. 1 time, hvorpå materialet ble behandlet ved værelsestemperatur med en isoprenfylt nitrogenstrøm. Upolymerisert isopren og polymer som ikke var pødet til bærer materialet, ble deretter ekstrahert med benzen i ca. 4 timer. Benzen ble deretter fjernet og det oppnådde forsterkende fyllstoff tørket ved værelsestemperatur i ca. 16 timer ved hjelp av en luftstrøm.

Det resulterende hvite gummifyllstoff som inneholdt 2,90 vektprosent bundet polyisopren, er i det følgende kalt fyllstoff A.

Ved å gjenta forsøket ovenfor og utsette det ubehandlede fyllstoff for en isoprenfylt nitrogenstrøm i litt kortere tid, ble det oppnådd et nytt fyllstoff som ikke inneholdt mer enn 2,70 vektprosent polyisopren. Dette er i det følgende kalt fyllstoff B.

Ved hjelp av fyllstoffene "Argirec B 24", A og B ble det fremstilt 3 hvite gummiblandinger, hvis sammensetning fremgår av tabell 1. I tabellen er mengdene angitt i vektdeler. Den anvendte butylgummi hadde en Mooney-viskositet på mellom 70 og 79 ved 100°C .

Tabell 1

Sammensetning I		Sammensetning II		Sammensetning III	
Butylgummi	100	Butylgummi	100	Butylgummi	100
"Argirec B 24"	100	Fyllstoff A	100	Fyllstoff B	100
Sinkoksyd	5	Sinkoksyd	5	Sinkoksyd	5
Stearinsyre	1	Stearinsyre	1	Stearinsyre	1
Nöytralolje-350	5	Nöytralolje-350	5	Nöytralolje-350	5
Svovel	1.5	Svovel	1,5	Svovel	1.5
Tetrametyl- tiuramdisulfid (T M T DS)	1.5	T M T DS	1.5	T M T DS	1.5
Benzotiazyl- disulfid (M B T S)	1	M B T S	1	M B T S	1

Av hver av disse tre sammensetninger ble det fremstilt to forskjellige gummityper ved å vulkanisere en del ved 160°C i 15 min. og en annen del ved 160°C i 30 min.

Resultatene av materialprøveforsøk som ble foretatt med disse gummityper er angitt i den følgende tabell II.

Tabell II

	I		II		III	
	Vulk 15 min	Vulk 30 min	Vulk 15 min	Vulk 30 min	Vulk 15 min	Vulk 30 min
Bruddfasthet kg/cm^2	151	134	119	112	126	118
Forlengelse %	760	660	660	640	685	645
Modul 100% (kg/cm^2)	14.8	17	20	23.3	20	22.5
Modul 300% (kg/cm^2)	27	30.4	47	50	45	46.5
Hårdhet (internasjonal)	50	54	55	56	54	56
Remanens etter kompresjon i 28 timer ved 70°C (%)	49.5 ^{a)}	48	28.6	25.5	21 ^{a)}	17.7
Remanens etter 100% forlengelse i 24 timer ved 70°C (%)	-	45.6	-	14	20	17.2
Oppvarming b) (°C)	-	33	-	27	-	27

a) Vulkaniseringstiden for disse prøver var 20 minutter i stedet for 15 minutter.

b) Denne prøve er foretatt i et "Goodrich"-flexometer, etter ASTM D 623-58 metode A.

Av tabell II fremgår det at "Argirec B. 24", etter behandling med isopren, forårsaker en svak nedsettelse av bruddfastheten og av forlengelsen, mens det derimot oppnås en betydelig forbedring av modulen ved 100% og ved 300% forlengelse og av remanensverdiene etter forlengelse og kompresjon. En så vesentlig forbedring av de to sistnevnte egenskaper, gjør det nå mulig å benytte butylgummi med hvite fyllstoffer.

Bærermaterialet som bringes i kontakt med det polymeriserbare dien kan også være vannfrie materialer som er befridd for sitt innhold av konstitusjonsvann, f.eks. ved kalsinering.

I dette tilfelle anbringes det faste bærermaterial, som er kondisjonert som tidligere, i form av små pulveriserbare briketter, i en beholder som forbindes med et vakuumanlegg, hvor det faste materialet avgasses, og tørkes under vakuum i ca. en time ved værelsestemperatur uten å nedsette vakuuet. Den øvrige del av behandlingen foretas som ovenfor.

De følgende eksempler 2-4 illustrerer denne annen utførelsesform av fremgangsmåten.

Eksempel 2

Utgangsmaterialet, som har handelsbetegnelsen "Tuboryl B", er et silisiumaluminat som inneholder 52-54% SiO_2 , 39-41% Al_2O_3 , samt diverse forurensninger som jernoksyd, titanoksyd, kalk etc. Stoffet er allerede som sådant brukbart som hvitt fyllstoff for gummi. Den spesifikke overflate av materialet er $47 \text{ m}^2/\text{g}$.

56.5 g "Tuboryl B" ble etter avgassing under vakuum i en time, bragt i kontakt med isoprendamper av værelsestemperatur. I løpet av fire timer ble det adsorbert 9.7 g isopren. Etter ekstraksjon med benzen i tre timer ble det tilbake 2.5 g av denne isoprenmengde, som representerer den podete polyisoprenmengde, hvilket tilsvare 4.4% av vekten av det faste utgangsmaterial. Det således oppnådde fyllstoff er i det følgende betegnet TB. 1.

Eksempel 3

På samme måte som i eksempel 2 ble det fremstilt et fyllstoff som i det følgende er betegnet TB.2. I dette tilfelle ble imidlertid isoprenadsorbsjonen avsluttet etter 2 timer.

Vekt av "Tuboryl B"	51.6 g
Adsorbent isoprenmengde	7.5 g
Podet isoprenmengde	1.2 g, dvs. 2.3% i forhold til vekten av det faste utgangsmaterial

Eksempel 4

Den samme fremgangsmåte som i eksempel 2 ble benyttet, bortsett fra at "Tuboryl B" ble erstattet med et annet silisiumaluminat med handelsbetegnelsen "Argical", som har svært lik sammensetning hva silisium- og aluminium-innholdet angår, og som har en spesifikk overflate på $31 \text{ m}^2/\text{g}$.

71 g avgasset "Argical" adsorbente ved værelsestemperatur 7.04 g isopren i løpet av 2 timer. Etter ekstrahering med benzen ble det tilbake 2.15 g, som tilsvarer den podete polyisopren, dvs. et utbytte på 3%.

Dette fyllstoff betegnes i det følgende A.1.

De følgende eksempler beskriver anvendelsen av de nye fyllstoffene, mengden av de forskjellige ingredienser i polymerene er overalt angitt i vektdeler i forhold til vekten av polymeren. Blandeprosessen kan foretas etter i og for seg kjente metoder. Normalt benyttes en valseknuser eller en knamaskin, f.eks. av type Banbury, som ved gummifremstilling vanlig benyttes til denne arbeidsoperasjon.

Eksempel 5 og 6

Virkningen av mengden av isopren podet til "Tuboryl B" på de mekaniske egenskaper av butylgummi.

Ved hjelp av produktene "TB 1" eller "TB 2" fra eksemplene 2 og 3 ble det på kjent måte fremstilt butylgummiblandinger med ubehandlet "Tuboryl B" som kontrollprøve.

Butylgummi	100
"TB 1", TB 2" eller ubehandlet kontrollprøve	100
Sinkoksyd	5
Stearinsyre	1
Nøytralolje 350	5
Svovel	1.5
Tetrametyltiuramdisulfid	1.5
Benzotiazylidisulfid	1

De oppnådde blandinger ble deretter vulkanisert i 30 minutter ved 160°C. For hvert enkelt vulkanisat ble det foretatt en måling av strekkfasthet, bruddforlengelse, modul ved 300% forlengelse, hardhet, remanens etter kompresjon og oppvarming som følge av gjentatte sammentrykninger (ASTM. D 623-58 Metode A).

Resultatet av prøvene er samlet i del I av den følgende tabell III, og viser at optimale egenskaper oppnås når isopreninnholdet er ca. 2%.

Eksempel 7

Virkningen av behandlet "Argical" på de mekaniske egenskaper av butylgummi.

Ved hjelp av produktene fra eksempel 5 (behandlet "Argical" A 1 ble det på kjent måte fremstilt butylgummiblandinger etter følgende resept:

119382

Butylgummi	100
Ubehandlet eller behandlet "Argical" (A 1)	100
Sinkoksyd	5
Stearinsyre	1
Nøytralolje 350	5
Tetrametyltiuramdisulfid	1.5
Benzotiazylidisulfid	1

De oppnådde blandinger ble deretter vulkanisert i 30 minutter ved 160°C. For hvert vulkanisat ble det foretatt målinger av strekkfasthet, bruddforlengelse, modul ved 300% forlengelse, hårdhet og remanens etter kompresjon.

Resultatene er samlet i del II av tabell III, og viser at remanensen etter kompresjon forbedres betydelig ved behandling av fyllstoffet.

Tabell III

	I			II	
	Kontroll	TB.2	TB.1	Kontroll	Behandl.
Strekkfasthet kg/cm ²	119	100	95	119	97
Forlengelse %	680	610	600	635	605
Modul ved 300% (kg/cm ²)	39	62	60	35	50
Hårdhet	56	58	56	57	58
Remanens etter kompresjon %	26.6	7.4	8.4	19	8.1
Oppvarming (°C) som følge av gjentatte sammen- trykninger	74	33	37		

Disse vulkaniserte produkter kan finne anvendelse på mange områder, hvor det er ønskelig med hvit farge samtidig med slike egenskaper som høy strekkfasthet eller rivfasthet, høy modul, lav remanens etter kompresjon eller forlengelse, liten oppvarming ved gjentatte sammentrykninger, høy kjemikaliebestandighet, høy fleksibilitet ved lave temperaturer, etc.

Blandinger som inneholder fyllstoffer modifisert i henhold til foreliggende oppfinnelse, kan mykgjøres som vanlige sammen-setninger, uten at de nevnte fordeler tapes ved at det i deres resepter inkluderes parafinoljer, som ytterligere forbedrer fleksibiliteten og kulderesistensen, samtidig som prisen på produktet senkes.

Som mulige anvendelser for det modifiserte fyllstoff kan nevnes: skinneunderlag, sykkeldekk, tetningslister for frontglass og dører på biler, gass-slanger, gummibelagte valser og lignende.

To spesielt viktige anvendelsesområder for dette hvite forsterkende fyllstoff er fremstillingen av hjuldekk for kjøretøyer samt luftslanger og fremstilling av elektriske svakstrømskabler med flere ledere.

Det er kjent at forbrukerne ofte foretrekker hvite fremfor sorte luftslanger. Grunnen kan være av rent estetisk natur, men en vesentlig årsak skyldes at det er meget enklere å reparere hvite slanger. Det er således f.eks. lettere å finne lekkasjestedet som skal lappes, når slangen er hvit enn når den er sort. Den eneste måte som man hittil har funnet på for å tilfredsstille forbrukerne på dette punkt, er å fremstille slanger av naturgummi. De forskjellige kunstgummityper, heriblant også butylgummi får nemlig ved forsterkning med hvite fyllstoffer for stor remanens etter forlengelse og har således tendens til å beholde de deformasjoner som den har antatt under bruken. Naturgummi er imidlertid meget mindre ugjennomtrengelig enn kunstgummi. Til fremstilling av slanger benyttes det derfor oftest kunstgummi som f.eks. butylgummi, men denne forsterkes ved hjelp av sorte fyllstoffer for å forbedre de ugunstige remanens-verdier etter forlengelse.

Takket være de forsterkende fyllstoffer fremstilt i henhold til oppfinnelsen kan det nå fremstilles hvite luftslanger av kunstgummi, spesielt butylgummi. Slangene som oppnås på denne måte har like god impermeabilitet som de som fremstilles ved innblanding av sorte fyllstoffer i butylgummi. Blandinger som inneholder de nye fyllstoffer, kan dessuten fremstilles til lavere

119382

pris.

Ved anvendelsen av syntetisk gummi, som f.eks. butylgummi, til fremstilling av elektriske lavtspenstkabler med flere ledere oppstår flere problemer. Butylgummi benyttes som bekjent som isolasjon for lederne inne i kabelen. De butylgummiblandinger man hittil har brukt, har imidlertid hatt en betydelig remanens såvel etter kompresjon som etter forlengelse. Under håndtering av kablene (spoling, trekking og utlegging) deformeres isolasjonen rundt hver enkelt leder irreversibelt som følge av sammentrykning og forskyvning slik at enkelte steder av isolasjonen blir tynnere. Dette fører lederne nærmere sammen og fører til strømtap og endog til kortslutning etter bruk i lengre tid.

For å unngå disse ulemper har kabelfabrikanter endog begynt å benytte gummityper med mindre gode elektriske egenskaper.

De nye hvite gummblandinger har imidlertid vesentlig mindre remanens etter kompresjon og forlengelse enn de gummblandinger som hittil har vært benyttet til fremstilling av elektriske svakströmskabler, og har dessuten meget god elektrisk isolasjons-evne. Det er derfor meget fordelaktig å benytte gummblandingene fremstilt i henhold til oppfinnelsen til fremstilling av slike flerlederkabler, særlig i betraktning av at blandingen lett kan gis forskjellig farge slik at det er mulig å skjelne mellom de forskjellige ledere, og at det kan benyttes høyere ekstruderings-hastighet under fremstillingen, hvilket bidrar til en betydelig senkning av fremstillingsomkostningene.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for fremstilling av hvite forsterkende fyllstoffer for naturlig og syntetisk gummi og elastomerer, k a r a k t e r i s e r t v e d at partikler av et rå-fyllstoff med en spesifikk overflate på mellom 10 og 1000 m²/g

underkastes en tørking for å fjerne i det minste det vann som disse partikler inneholder på sin overflate, at de deretter bringes i berøring med damper av et diolefin med konjugerte dobbeltbindinger fra den gruppe som omfattes av isopren, piperylen, dimetylbutadien eller 1,3-metylpentadien, for derved å fremkalle adsorbering, polymerisering og poding av dette diolefin på partiklene, og at disse partikler eventuelt underkastes en ekstrahering ved hjelp av et oppløsningsmiddel for å fjerne monomerer og polymerer av diolefinet som ikke er bundet til fyllstoffet, hvorefter sporene av dette oppløsningsmiddel tilslutt fjernes fra partiklene.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at mengden av podet polymer utgjør mindre enn ca. 10 vektprosent, fortrinnsvis 1-3 vektprosent av rå-fyllstoffet.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at det som rå-fyllstoff anvendes et silisiumaluminat som f.eks. kaolin.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at de damper av diolefinene med konjugerte dobbeltbindinger som bringes i kontakt med bærer-materialet, er fortynnet med en inært gass.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 805.512

U.S. patent nr. 2.728.740, 2.876.133