



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 04 586 T2** 2004.06.24

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 038 904 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 04 586.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 105 116.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **10.03.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.09.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **20.08.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.06.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08J 3/28**
C08K 13/02

(30) Unionspriorität:

MI990548 **19.03.1999** **IT**

(73) Patentinhaber:

Solvay Solexis S.p.A., Mailand/Milano, IT

(74) Vertreter:

**WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER, RÖSS,
KAISER, POLTE, Partnerschaft, 85354 Freising**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**Arcella, Vincenzo, 20014 Nerviano, Milano, IT;
Abusleme, Julio A., 21034 Saronno, Varese, IT**

(54) Bezeichnung: **Vernetzte thermoplastische Fluorpolymermischungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft fluorierte vernetzte Polymere, Verfahren zu ihrer Herstellung und daraus hergestellte Artikel.

[0002] Insbesondere betrifft die Erfindung härtbare Zusammensetzungen, die heißverarbeitbare Copolymere von Ethylen (E) mit Tetrafluorethylen (TFE) und/oder Chlortrifluorethylen (CTFE) und Acrylmonomere umfassen, die ionisierender Strahlung einschließlich Röntgenstrahlung, γ -Strahlung, Elektronenstrahlen u.ä. ausgesetzt wurden. Die bevorzugten Quellen für ionisierende Strahlung umfassen Cobalt-60, das γ -Strahlung mit hoher Durchdringungstiefe und hochenergetische Elektronenstrahlen emittiert.

[0003] Die Vernetzung der heißverarbeitbaren ETFE- und ECTFE-Copolymere mittels ionisierender Strahlung ist dem Fachmann allgemein bekannt (USP 3 738 923), auch in Gegenwart von aus dem Stand der Technik allgemein bekannten Vernetzungsmitteln wie Triallylisocyanurat (TAIC), Triallylcyanurat (TAC) und anderen, wie beschrieben in USP 3 763 222, USP 3 840 619, USP 4 039 631 und USP 4 121 001.

[0004] JP-A-5008353 offenbart Kunststoffschläuche für Brennstoffleitungen von Fahrzeugen, die eine innere Schicht aus F-haltigem Harz und eine äußere Schicht aus Polyamidharz umfassen, wobei die Zwischenschicht durch Bestrahlung mit Lichtbündeln vernetzt ist.

[0005] JP-A-2121206 betrifft Beschichtungsmaterial, das eine Mischung aus (A): Ethylen-Fluorolefin (z.B. TFE)-Copolymer und (B): einem durch Pfropfen eines Tetrafluorethylen-Propylen-Copolymers mit Acrylester hergestellten Polymer umfaßt.

[0006] US 4 039 631 betrifft Zusammensetzungen aus Copolymeren von Ethylen und halogeniertem Comonomer (z.B. TFE, CTFE und Mischungen davon), die durch Bestrahlung aushärtbar sind.

[0007] FR 2494702 betrifft Polytetrafluorethylen-Copolymere, die mit einem Monomer (z.B. Acrylat) gepfropft sind.

[0008] EP-A-866079 behandelt heißverarbeitbare fluorierte Copolymere mit Acryleinheiten in der Kette, die für flexible Kabel geeignet sind, die frei von Weißbrucheffekten sind, wenn sie gebogen werden.

[0009] Um eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu erhalten, sind leider höhere Dosen ionisierender Strahlung erforderlich. Im Fall von γ -Strahlung müssen beispielsweise mehr als 10 Mrad (Mrad) eingesetzt werden. Es ist allgemein bekannt, daß sich hohe Strahlungsmengen erhalten lassen, indem Bestrahlungssysteme hoher Intensität verwendet werden, die aus Sicherheitsgründen komplex sind, oder indem mit einem Bestrahlungssystem geringer Intensität über längere Zeiten bestrahlt wird. Beide Fälle sind ökonomisch nachteilig. Außerdem, was am wichtigsten ist, beinhaltet eine hohe Strahlungsdosis das hohe Risiko, das Ausgangspolymer unter möglicher Bildung gasförmiger Produkte zu zersetzen.

[0010] Es wäre daher wünschenswert, mit der geringstmöglichen Strahlungsintensität zu arbeiten und dabei ein vernetztes Produkt mit verbesserten mechanischen Eigenschaften zu erhalten.

[0011] Die Verwendung der heißverarbeitbaren ETFE- und ECTFE-Polymere als Materialien für die elektrische Isolierung als Kabelisolierung und als Kabelummantelung ist bekannt. Ferner ist auch bekannt, daß die Vernetzung die mechanischen Eigenschaften der Fluorpolymere bei hohen Temperaturen verbessert.

[0012] In Anbetracht dessen war es wünschenswert, das thermische Rating der als Kabelisolierung oder als Kabelummantelung verwendeten Fluorpolymere zu erhöhen, indem man ihre mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen verbessert, insbesondere die Bruchspannung erhöht, ohne die Bruchdehnung zu gefährden.

[0013] Der Anmelder hat überraschend und unerwartet eine vernetzte Polymerzusammensetzung aus heißverarbeitbaren Copolymeren aus Ethylen (E) mit Tetrafluorethylen (TFE) und/oder Chlortrifluorethylen (CTFE) und Acrylmonomeren und einem Vernetzungsmittel gefunden, die, wenn sie ionisierender Strahlung unterworfen wird, bei sehr geringen Strahlungsmengen, bei denen die ETFE- und ECTFE-Copolymere nicht vernetzen, ohne Zersetzung des heißverarbeitbaren Copolymers vernetzen können, wobei verbesserte mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen erzielt werden, insbesondere die Erhöhung der Bruchspannung ohne Beeinträchtigung der Bruchdehnung, die höher als 100% bleibt, Bedingungen, die für die Anwendung als Kabelisolierung und Kabelummantelung erforderlich sind.

[0014] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher vernetzte Polymerzusammensetzungen, die erhältlich sind, indem man Zusammensetzungen, die umfassen:

1) heißverarbeitbare Copolymere von Ethylen (E) mit Chlortrifluorethylen (CTFE) oder Tetrafluorethylen (TFE) und Acrylmonomeren der Formel:



oder heißverarbeitbare Copolymere von Ethylen (E) mit Chlortrifluorethylen (CTFE), Tetrafluorethylen (TFE) und Acrylmonomeren der Formel:



wobei R_2 ein hydrierter Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, C_1 - C_{20} , linear und/oder verzweigt, oder Cycloalkyl ist, oder R_2 H ist. Der Rest R_2 kann gegebenenfalls Heteroatome, vorzugsweise Cl, O oder N; ein oder mehrere funktionelle Gruppen, vorzugsweise ausgewählt aus OH, COOH, Epoxid, Ester und Ether, enthalten;

II) ein oder mehrere Vernetzungsmittel, ausgewählt aus: Triallylisocyanurat (TAIC), Triallylcyanurat (TAC), Diallylisophthalat, Diallylterephthalat, Phenylindanestern, Triallylester der Arylpolycarbonsäure, Bisolefinen; und gegebenenfalls

III) ein oder mehrere Zusatzstoffe,

ionisierender Strahlung aussetzt.

[0015] Die heißverarbeitbaren Copolymere von Komponente I) umfassen wenigstens 10, vorzugsweise wenigstens 35 Mol-% Ethylen, 30 bis 90, vorzugsweise 45 bis 65 Mol-% eines fluorierten Monomers, ausgewählt aus Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen oder Mischungen davon, 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 15 Mol-% des Comonomers (a), vorausgesetzt, daß die Gesamtmenge an Monomer 100% beträgt.

[0016] Das bevorzugte fluorierte Monomer von Komponente I) ist Chlortrifluorethylen.

[0017] n-Butylacrylat (n-BuA) ist das bevorzugte Acrylmonomer.

[0018] Bei den Vernetzungsmitteln von Komponente II) kann es sich beispielsweise um Triallylisocyanurat (TAIC), Triallylcyanurat (TAC), Diallylisophthalat (USP 4 039 631), Diallylterephthalat (USP 4 039 631), Phenylindanester (USP 3 763 222), Triallylester der Arylpolycarbonsäure (USP 3.840 619), Bisolefine wie beispielsweise 1,6-Divinylperfluorhexan (siehe USP 5 612 419) und andere (siehe USP 4 121 001) handeln.

[0019] Das bevorzugte Vernetzungsmittel ist Triallylisocyanurat.

[0020] Die Menge des Vernetzungsmittels liegt im Bereich von 0,1 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die vernetzbare Zusammensetzung.

[0021] Bei den Komponenten III) kann es sich um Füllstoffe (beispielsweise Polytetrafluorethylen (PTFE), Silikate), Rauchhemmer, Schmiermittel, Pigmente, Flammenschutzmittel, Blähmittel, Weichmacher (beispielsweise MORFLEX® 560), Metalloxide (ZnO, MgO), Thermostabilisatoren wie beispielsweise Irganox® 1010 handeln.

[0022] Die maximale Gesamtmenge dieser optionalen Zusatzstoffe beträgt 30,0 Gew.-%, bezogen auf die vernetzbare Zusammensetzung.

[0023] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Vernetzungsverfahren für die vernetzbaren Polymerzusammensetzungen der Erfindung mittels ionisierender Strahlung.

[0024] Bei der zur Vernetzung eingesetzten ionisierenden Strahlung kann es sich um Röntgenstrahlung, γ -Strahlung, Elektronenstrahlen, Deuteronen, α -Teilchen oder ihre Kombinationen handeln. Die Strahlungsmengen können im Bereich von 0,1 bis 10 Mrad, vorzugsweise 0,2 bis 5 Mrad, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Mrad liegen.

[0025] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Fertigungsartikel aus den vernetzten Polymerzusammensetzungen der Erfindung, insbesondere Kabel.

[0026] Außerdem ist es möglich, durch Bestrahlung der mehrschichtigen Artikel aus vernetzbaren Polymerzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung und hydrierten Polymeren mehrschichtige Fertigungsartikel zu erhalten. Anwendungsgebiete von besonderem Interesse sind, in der Autoindustrie, die Herstellung von Brennstoffleitungen und Brennstoffschläuchen, bei denen es sich um mehrschichtige Fertigungsartikel aus hydrierten und fluorierten Polymeren handelt. Für Brennstoffleitungen kommt im wesentlichen ein Zweischichtsystem aus thermoplastischen hydrierten Polymeren und vernetzbaren Polymerzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung in Frage, die dann wie oben beschrieben bestrahlt werden. Für Brennstoffschläuche kommt im wesentlichen ein Zweischichtsystem aus hydrierten Elastomeren und vernetzbaren Polymerzusammensetzungen der Erfindung in Frage, die dann wie oben erwähnt bestrahlt werden.

[0027] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher mehrschichtige Artikel aus vernetzten Polymerzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung und hydrierten Polymeren.

[0028] Als Beispiele für hydrierte Polymere sind thermoplastische Polymere und hydrierte Elastomere zu nennen:

– als thermoplastische Polymere: beispielsweise Cellulosepolymere, Polyamide wie NYLON 6, NYLON 66, NYLON 11, NYLON 12, Polyamid-Copolymere, Polycarbonate, Polyester wie Polyethylterephthalat, Polyester-Copolymere, Polyolefine wie Polyethylen hoher und niedriger Dichte, Olefin-Copolymere, Polyimide, Polystyrol, Polyurethane, Polyvinylchlorid (PVC), Polysulfone, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere, Polyacrylbutadienstyrol (ABS);

– als elastomere hydrierte Polymere: beispielsweise Acrylkautschuke, Nitrilkautschuke (NBR), Ethylen-Propylen-Kautschuke (EPM), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke (EPDM), NVC-Kautschuke (mit PVC gemischte Nitril-NBR-Kautschuke), Epichlorhydrin-Kautschuke (CO und ECO).

[0029] Zur Anwendung bei Brennstoffleitungen werden insbesondere Polyamide bevorzugt. Zur Anwendung

bei Brennstoffschläuchen werden Epichlorhydrin- und Nitril-Kautschuke (NBR) bevorzugt.

[0030] Bei der Herstellung von Brennstoffleitungen wird die Koextrusion von Polyamiden und den Komponenten I), II) und III) mit anschließender Bestrahlung mit ionisierender Strahlung bevorzugt. Bei der Herstellung von Brennstoffschläuchen wird die Extrusion des hydrierten Kautschuks auf einem aus den Komponenten I), II) und III) gebildeten Schlauch und die anschließende Bestrahlung mit ionisierender Strahlung bevorzugt.

[0031] Nachfolgend sind einige Beispiele für die vorliegende Erfindung beschrieben, die lediglich der Veranschaulichung dienen, den Umfang der Erfindung jedoch nicht beschränken.

BEISPIEL 1

1.1 – Herstellung von "Polymer A" (E/CTFE/n-BuA 40/55/5 Mol-%)

[0032] In einen emaillierten Autoklaven mit Baffle und Hastelloy C-Rührer, der bei 450 rpm arbeitete, wurden 5,3 l demineralisiertes Wasser, 1,7 l Methylalkohol, 20 ml Methylcyclopentan, 10 g n-Butylacrylat und 2 kg Chlortrifluorethylen eingebracht. Dann wurde der Autoklav auf die Reaktionstemperatur von 15°C erwärmt und Ethylen wurde bis zu einem absoluten Druck von 8,2 bar eingespeist. Der Radikalstarter wurde dann während der Polymerisation in Form einer Lösung von Trichloracetylperoxid (TCAP) in Isooctan, die bei -17°C gehalten wurde und einen Titer von 0,1 g TCAP/ml besaß, kontinuierlich in den Autoklaven gespeist. Außerdem wurden bei einem Verbrauch von 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 und 180 g Ethylen 10 g n-Butylacrylat zugeführt.

[0033] Während der Polymerisation wurde der Druck konstant gehalten, indem bis zu einem Verbrauch von 200 g kontinuierlich Ethylen in den Reaktor gespeist wurde; insgesamt wurden 399 ml Starterlösung eingebracht. Die Polymerisation dauerte 555 Minuten.

[0034] Das aus dem Autoklaven entnommene Produkt wurde etwa 16 Stunden bei 120°C getrocknet. Die Menge an Trockenprodukt betrug 1200 g. Das erhaltene Produkt wird als "Polymer A" definiert.

[0035] Die unter Verwendung von Prüfformteilen aus Polymer A gemäß der Methode ASTM D1708 erhaltenen mechanischen Eigenschaften bei 23°C sind in Tabelle 1 und die bei 120°C in Tabelle 4 angegeben.

1.2 – Herstellung von "Polymer A'": Polymer A + 1 Gew.-% TAIC

[0036] Polymer A wurde mit 1 Gew.-% TAIC und als optionalen Komponenten mit MARK-260® in einer Menge von 0,45 Gew.-% und mit Aclyn-316® in einer Menge von 0,15 Gew.-% versetzt, die beide in erster Linie als Thermostabilisatoren verwendet wurden.

[0037] Das erhaltene Polymer, definiert als "Polymer A'", wird bei einer maximalen Temperatur von 240°C in einem Hastelloy C-276 Einschnellen-Brabender-Extruder mit 18 mm Durchmesser und einer dem 25fachen Durchmesser äquivalenten Länge pelletiert.

[0038] Die unter Verwendung von Prüfformteilen aus Polymer A' gemäß der Methode ASTM D1708 erhaltenen mechanischen Eigenschaften bei 23°C sind in Tabelle 1 und die bei 120°C in Tabelle 4 angegeben.

1.3 – Behandlung mit ionisierender Strahlung

[0039] Polymer A' wurde bei 240°C 8 Minuten lang bei 40 bar formgepreßt, wobei Probestücke mit 0,3 mm Dicke erhalten wurden. Ein Probestück wird mit 1 Mrad und ein anderes mit 5 Mrad γ -Strahlung, emittiert von einer Cobalt-60-Quelle, behandelt.

[0040] Die gemäß der Methode ASTM D1708 erhaltenen mechanischen Eigenschaften der mit ionisierender Strahlung behandelten Proben bei 23°C sind in Tabelle 1 und die bei 120° in Tabelle 4 angegeben.

BEISPIEL 2 (Vergleich)

2.1 – Herstellung von "Polymer B" (E/CTFE 49/51 Mol-%)

[0041] In einen emaillierten Autoklaven mit Baffle und Hastelloy C-Rührer, der bei 450 rpm arbeitete, wurden 5,3 l demineralisiertes Wasser, 1,7 l Methylalkohol, 52 ml Methylcyclopentan und 2 kg Chlortrifluorethylen eingebracht. Dann wurde der Autoklav auf die Reaktionstemperatur von 15°C erwärmt und Ethylen wurde bis zu einem absoluten Druck von 12,6 bar eingespeist. Der Radikalstarter wurde dann während der Polymerisation in Form einer Lösung von Trichloracetylperoxid (TCAP) in Isooctan, die bei -17°C gehalten wurde und einen Titer von 0,12 g TCAP/ml besaß, kontinuierlich in den Autoklaven gespeist (40 ml/h).

[0042] Während der Polymerisation wurde der Druck konstant gehalten, indem bis zu einem Verbrauch von 200 g kontinuierlich Ethylen in den Reaktor gespeist wurde; insgesamt wurden 200 ml Starterlösung eingebracht.

[0043] Das aus dem Autoklaven entnommene Produkt wurde etwa 16 Stunden bei 120°C getrocknet. Die

Menge an Trockenprodukt betrug 1507 g. Das erhaltene Produkt wird als "Polymer B" definiert.

[0044] Die unter Verwendung von Prüfformkörpern aus Polymer B gemäß der Methode ASTM D1708 erhaltenen mechanischen Eigenschaften bei 23°C sind in Tabelle 2 und die bei 120°C in Tabelle 5 angegeben.

2.2 – Herstellung von "Polymer B": Polymer B + 1 Gew.-% TAIC

[0045] Polymer B wurde mit 1 Gew.-% TAIC und als optionalen Komponenten mit MARK-260® in einer Menge von 0,45 Gew.-% und mit Aclyn-316® in einer Menge von 0,15 Gew.-% versetzt, die beide als Thermostabilisatoren verwendet wurden.

[0046] Das erhaltene Polymer, definiert als "Polymer B", wird bei einer maximalen Temperatur von 270°C in einem Hastelloy C-276 Einschnucken-Brabender-Extruder mit 18 mm Durchmesser und einer dem 25fachen Durchmesser äquivalenten Länge pelletiert.

[0047] Die unter Verwendung von Prüfformkörpern aus Polymer B' gemäß der Methode ASTM D1708 erhaltenen mechanischen Eigenschaften bei 23°C sind in Tabelle 2 und die bei 120°C in Tabelle 5 angegeben.

2.3 – Behandlung mit ionisierender Strahlung

[0048] Polymer B' wurde bei 240°C 8 Minuten bei 40 bar formgepreßt, wobei Probestücke mit 0,3 mm Dicke erhalten wurden. Ein Probestück wird mit 1 Mrad und ein anderes mit 5 Mrad γ -Strahlung, emittiert von einer Cobalt-60-Quelle, behandelt.

[0049] Die gemäß der Methode ASTM D1708 erhaltenen mechanischen Eigenschaften der mit ionisierender Strahlung behandelten Probestücke bei 23°C sind in Tabelle 2 und die bei 120°C in Tabelle 5 angegeben.

BEISPIEL 3 (Vergleich)

3.1 – Herstellung von "Polymer C" (E/CTFE 45/55 Mol-%)

[0050] Beispiel 1.1 wurde wiederholt, außer daß kein n-Butylacrylatmonomer eingebracht wurde. Das erhaltene Produkt wird als "Polymer C" definiert.

[0051] In Tabelle 3 sind die mechanischen Eigenschaften bei 23°C angegeben, die gemäß der Methode ASTM D1708 unter Verwendung von Prüfformkörpern aus Polymer C erhalten wurden.

3.2 – Herstellung von "Polymer C": Polymer C + 1 Gew.-% TAIC

[0052] Das Verfahren von Beispiel 1.2 wurde unter Anwendung auf Polymer C wiederholt. Das erhaltene Produkt wird als "Polymer C" definiert.

[0053] In Tabelle 3 sind die mechanischen Eigenschaften bei 23°C angegeben, die gemäß der Methode ASTM D1708 unter Verwendung eines Prüfformkörpers aus Polymer C' erhalten wurden.

3.3 – Behandlung mit ionisierender Strahlung

[0054] Das Verfahren von Beispiel 1.2 wurde unter Anwendung auf Polymer C' wiederholt.

[0055] In Tabelle 3 sind die mechanischen Eigenschaften des Probestücks aus mit ionisierender Strahlung behandeltem Polymer C' bei 23°C angegeben, die gemäß der Methode ASTM D1708 erhalten wurden.

[0056] Bei Vergleich der Tabellen ist zu sehen, daß die erfindungsgemäßen härtbaren Polymerzusammensetzungen bei Mengen ionisierender Strahlung vernetzen können, bei denen die ECTFE-Copolymere nicht vernetzen. Dies zeigt sich an der prozentualen Zunahme der Bruchspannung bei 23°C und bei 120°C ohne Beeinträchtigung der Bruchdehnung.

Tabelle 1

Mechanische Eigenschaften bei 23°C	Polymer A	Polymer A'	Polymer A' (behandelt mit 1 Mrad)	Polymer A' (behandelt mit 5 Mrad)
Elastizitätsmodul (MPa)	1440	1441	1494	1486
Reißspannung (MPa)	34,8	36,9	38,7	37,7
Bruchdehnung (%)	246	255	224	197
Bruchspannung (MPa)	43,0	45,0	48,3	48,8
% Änderung der Bruchspannung	-	4,7	12,3	13,5

Tabelle 2

Mechanische Eigenschaften bei 23°C	Polymer B	Polymer B'	Polymer B' (behandelt mit 1 Mrad)	Polymer B' (behandelt mit 5 Mrad)
Elastizitätsmodul (MPa)	1480	1488	1564	1567
Reißspannung (MPa)	32,3	34,0	34,9	34,9
Bruchdehnung (%)	241	302	266	272
Bruchspannung (MPa)	55,4	57,7	54,6	55,6
% Änderung der Bruchspannung	-	4,2	- 1,4	0,4

Tabelle 3

Mechanische Eigenschaften bei 23°C	Polymer C	Polymer C'	Polymer C' (behandelt mit 1 Mrad)	Polymer C' (behandelt mit 5 Mrad)
Elastizitätsmodul (MPa)	1238	1307	1336	1311
Reißspannung (MPa)	28,1	32,0	32,9	31,9
Bruchdehnung (%)	336	353	343	316
Bruchspannung (MPa)	41,8	42,7	43,2	42,1
% Änderung der Bruchspannung	-	2,1	3,3	0,7

Tabelle 4

Mechanische Eigenschaften bei 120°C	Polymer A	Polymer A'	Polymer A' (behandelt mit 1 Mrad)	Polymer A' (behandelt mit 5 Mrad)
Elastizitätsmodul (MPa)	7	6	5	6,5
Reißspannung (MPa)	1,1	1,1	1,2	1,4
Bruchdehnung (%)	724	696	721	434
Bruchspannung (MPa)	1,7	1,7	6,5	5,8
% Änderung der Bruchspannung	-	0	282	240

Tabelle 5

Mechanische Eigenschaften bei 120°C	Polymer B	Polymer B'	Polymer B' (behandelt mit 1 Mrad)	Polymer B' (behandelt mit 5 Mrad)
Elastizitätsmodul (MPa)	150	127	129	142
Reißspannung (MPa)	6,0	6,0	5,8	6,0
Bruchdehnung (%)	864	907	857	798
Bruchspannung (MPa)	19,0	17,2	17,3	18,6
% Änderung der Bruchspannung	-	- 9,5	- 8,9	- 2,1

Patentansprüche

1. Vernetzte Polymerzusammensetzungen, dadurch erhalten, daß Zusammensetzungen, bestehend aus:
I) heißverarbeitbaren Copolymeren von Ethylen (E) mit Chlortrifluorethylen (CTFE) oder Tetrafluorethylen (TFE) und Acrylmonomeren der Formel:



oder heißverarbeitbaren Copolymeren von Ethylen (E) mit Chlortrifluorethylen (CTFE), Tetrafluorethylen (TFE) und Acrylmonomeren der Formel:



wobei R_2 ein hydrierter Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, C_1 - C_{20} , linear und/oder verzweigt, oder Cycloalkyl ist, oder R_2 H ist; der Rest R_2 kann gegebenenfalls Heteroatome, vorzugsweise Cl, O oder N, und ein oder mehrere funktionelle Gruppen, vorzugsweise ausgewählt aus OH, COOH, Epoxid, Ester und Ether, enthalten;

II) ein oder mehreren Vernetzungsmitteln, ausgewählt aus: Triallylisocyanurat (TAIC), Triallylcyanurat (TAC), Diallylisophthalat, Diallylterephthalat, Phenylindenenestern, Triallylester der Arylpolycarbonsäure, Bisolefinen;

III) ein oder mehreren optionalen Zusatzstoffen, ausgewählt aus Füllstoffen, Rauchhemmern, Schmiermitteln, Pigmenten, Flammenschutzmitteln, Blähmitteln, Weichmachern, Metalloxiden, Thermostabilisatoren; ionisierender Strahlung ausgesetzt werden.

2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, wobei die heißverarbeitbaren Copolymere von Komponente I) aus wenigstens 10, vorzugsweise wenigstens 35 Mol-% Ethylen, wenigstens 30, vorzugsweise wenigstens

45 Mol-% eines fluorierten Monomers, ausgewählt aus Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen oder Mischungen davon, 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 15 Mol-% des Comonomers (a) zusammengesetzt sind, vorausgesetzt, daß der Gesamtprozentgehalt an Monomeren 100 Mol-% beträgt.

3. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 2, wobei das fluorierte Monomer von Komponente I) Chlortrifluorethylen ist.

4. Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 1–2, wobei die Acrylmonomere der Formel (a) n-Butylacrylat sind.

5. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 4, wobei das Vernetzungsmittel Triallylisocyanurat ist.

6. Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 1–5, wobei die Menge des Vernetzungsmittels 0,1–10,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,3–5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5–2,0 Gew.-% der der Vernetzung unterworfenen Zusammensetzung ausmacht.

7. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, wobei die maximale Gesamtmenge an optionalen Zusatzstoffen 30,0 Gew.-% der der Vernetzung unterzogenen Zusammensetzung ausmacht.

8. Vernetzungsverfahren mittels ionisierender Strahlung zur Herstellung von Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 1–7, wobei die ionisierende Strahlung ausgewählt ist aus: Röntgenstrahlung, γ -Strahlung, Elektronenstrahlen, Deuteronen, α -Teilchen oder ihren Kombinationen.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei die Strahlungsmenge im Bereich von 0,1 bis 10 Mrad, vorzugsweise 0,2 bis 5 Mrad, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Mrad liegt.

10. Fertigungsartikel, erhältlich aus den Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 1–7.

11. Fertigungsartikel gemäß Anspruch 10, wobei die Fertigungsartikel Kabel sind.

12. Mehrschichtige Fertigungsartikel, umfassend hydrierte Polymere und vernetzbare Polymerzusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 1–7 mit anschließendem Aussetzen ionisierender Strahlung.

13. Mehrschichtige Fertigungsartikel gemäß Anspruch 12, wobei die hydrierten Polymere sind: hydrierte thermoplastische Polymere, ausgewählt aus:

Cellulosepolymeren, Polyamiden, Polyamid-Copolymeren, Polycarbonaten, Polyestern, beispielsweise Polyethylenterephthalat, Polyester-Copolymeren, Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Polyimiden, Polystyrol, Polyurethanen, Polyvinylchlorid (PVC), Polysulfonen, Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren, Polyacrylbutadienstyrol; hydrierte Elastomere, ausgewählt aus: Acrylkautschuken, Nitrilkautschuken, Ethylen-Propylen-Kautschuken, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuken, mit PVC gemischten Nitril-NBR-Kautschuken, Epichlorhydrin-Kautschuken.

14. Mehrschichtige Fertigungsartikel gemäß Anspruch 13, wobei die hydrierten thermoplastischen Polymere Polyamide sind und die hydrierten Elastomere Epichlorhydrin- und Nitrilkautschuke sind.

15. Fertigungsartikel gemäß den Ansprüchen 12–14, wobei die Fertigungsartikel Brennstoffleitungen und Brennstoffschläuche sind.

16. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 12–15 zur Herstellung von Brennstoffleitungen und Brennstoffschläuchen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen