



C
(45)

(51) Kvik*/Int Cl* C 08 L 23/08, C 08 F 210/02,
C 08 J 3/24, H 01 B 3/30

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patenttihakemus - Patentansökning	832011
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	03.06.83
(24)	Alkupaivä - Giltighetsdag	03.06.83
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	04.12.83
(44)	Nähtäväksipanon ja kuuljulkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.07.89
(86)	Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	03.06.82
Ranska-Frankrike(FR)		8209632 Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Societe Chimique des Charbonnages, Tour Aurore, Place des Reflets, La Defense, Cedex 5, Paris, Ranska-Frankrike(FR)
- (72) Armand Haas, Mazingarbe, Lionel Guerdoux, Mazingarbe, Ranska-Frankrike(FR)
- (74) Oy Borenius & Co. Ab
- (54) Etyleenin ja vähintään yhden α -olefiinin ristosilloitetut polymeraatti-seokset, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden sovellutus sähkövirtaa johtavien kaapeleiden valmistuksessa - Tvärbundna polymeratblandningar etylen och minst en α -olefin, förfarande för deras framställning och deras tillämpning vid tillverkning av kablar för elektrisk ström

(57) Tiivistelmä

Ristosilloitettujen polymeraattiseosten geelisuhte on rajoissa 95...99 % ja ne on saatu etyleenin ja vähintään yhden α -olefiinin sekapolymeraateista, jotka on valittu seuraavien joukosta: a) etyleenin ja propyleenin sekapolymeraatit, joiden $\rho = 0,905...0,930 \text{ g/cm}^3$, $MI = 0,4...3 \text{ dg/min}$ ja $m = 32...62 \text{ CH}_3/1000 \text{ hiiliatomia}$, ja jotka ovat sellaiset, että $0,9530 \leq \rho + 0,83 m \leq 0,9568$, b) etyleenin ja vähintään yhden vähintään 4 hiiliatomia sisältävän α -olefiinin sekapolymeraatit, joiden $\rho = 0,905...0,940$ ja $MI = 0,2...20$, c) seokset, jotka sisältävät enintään 40 % polyetyyleeniä, joka on valmistettu vapaaradikaalipolymeroinnilla, ja vähintään 60 % a) ja/tai b), d) etyleenin ja vähintään yhden α -olefiinin modifioituneet sekapolymeraatit, joiden mitattu rajaviskositeetti on 1,3...10 kertaa niiden laskettu rajaviskositeetti, e) seokset, joissa on vähintään 60 % a) ja/tai b) ja enintään 40 % suuren tiheyden omaavaa polyetyyleeniä, f) seokset, jotka sisältävät seoksena a) ja b), ja g) seokset, jotka sisältävät useita tyyppin b) mukaisia sekapolymeraatteja.

Menetelmä niiden valmistamiseksi perustuu siihen, että 0,5...2,5 paino-% peroksidiyhdistettä saatetaan reagoimaan sekapolymeraatin 100 paino-osan kanssa.

Soveltaminen sähkövirtakaapelien valmistuksessa.

(57) Sammandrag

De tvärbundna polymeratblandningarna har ett gelförhållande mellan 95 och 99 % och erhålles från kopolymerat av etylen och minst en α -olefin, valda bland a) kopolymerat av etylen och propylen med $\rho = 0,905...0,930 \text{ g/cm}^3$, $MI = 0,4...3 \text{ dg/min}$ och $m = 32...62 \text{ CH}_2/1000 \text{ kolatomer}$, och som är sådana att $0,9530 \leq \rho + 0,83 \leq 0,9568$, b) kopolymerat av etylen och minst en α -olefin med minst 4 kolatomer, med $\rho = 0,905...0,940$ och $MI = 0,2...20$, c) blandningar innehållande upp till 40 % av en polyetylen framställd genom fri-radikalpolymerisering och minst 60 % av a) och/eller b), d) modifierade kopolymerat av etylen och minst en α -olefin med uppmätt gränsviskositet mellan 1,3 och 10 gånger deras kalkylerade gränsviskositet, e) blandningar innehållande minst 60 % av a) och/eller b) och upp till 40 % av polyetylen med stor täthet, f) blandningar innehållande blandningar av a) och b), och g) blandningar innehållande flere kopolymerat av typen b).

Förfarandet för deras framställning består i att man bringar att reagera 0,5...2,5 vikt-% av en peroxidförening med 100 viktsdelar kopolymerat.

Tillämpning vid framställning av kablar för elström.

Etyleenin ja vähintään yhden α -olefiinin ristosilloitetut polymeraattiseokset, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden sovellutus sähkövirtaa johtavien kaapeleiden valmistuksessa

Tvärbundna polymeratblandningar av etylen och minst en α -olefin, förfarande för deras framställning och deras tillämpning vid tillverkning av kablar för elektrisk ström

Keksinnön kohteena on etyleenin ja vähintään yhden α -olefiinin ristosilloitetut polymeraattiseokset, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden sovellutus sähkövirtaa johtavien kaapeleiden valmistuksessa.

Ranskalaisessa patenttijulkaisussa nro 2 432 535 selitetään suuresti ristosilloitettuja polymeraattiseoksia, jotka sisältävät etyleenin suoraviivaista sekapolymeraattia, jonka tiheys ennen ristosilloitusta on pienempi kuin $0,940 \text{ g/cm}^3$ ja jossa on vähemmän kuin 30 liittynyttä CH_3 -ryhmää/1000 hiiliatomia, jolloin pitkät ketjut käytännöllisesti katsoen kokonaan puuttuvat. Näiden polymeraattiseosten ristosilloitusaste geelisuhteena lausuttuna on vähintään 40 % ja voi olla 95 %.

US-patenttijulkaisussa 3 105 057 selitetään seoksia, joissa on etyleenin ja buteeni-1:n sekapolymeraattia, ja jotka sisältävät 5...30 paino-% buteeni-1:ä, hienojakoista täyteainetta ja ristosilloitusaineena orgaanista peroksidia. US-patenttijulkaisussa 3 173 903 selitetään etyleenin ja propyleenin sekapolymeraattien ristosilloitus, joiden sekapolymeraattien ominaispaino on pienempi kuin $0,92$, ja jotka sisältävät 7...20 mooli-% propyleeniä, ja jotka on valmistettu homogeenisessa nestefaasissa 100 baaria pienemmässä paineessa ja 85°C alemmassa lämpötilassa peroksidin ja hiilimustan seoksen avulla.

Hakeva toiminimi on todennut, että korvaamalla ristosilloitusprosessissa tunnetut materiaalit etyleenin ja vähintään yhden

α -olefiinin sekapolymeraattilla, joka sisältää suuren osamäärän etyleenistä johdettuja yksiköitä, jotka määritellään seuraavassa, suurenee saadun ristosilloitetun polymeraatin geelisuhte.

Keksinnön kohteena ovat ristosilloitetut polymeraattiseokset, joilla on parantuneita ominaisuuksia ja jotka on saatu etyleenin ja vähintään yhden α -olefiinin sekapolymeraateista, joille on tunnusomaista, että niiden geelisuhte on välillä > 95 ja 99% , ja että nämä sekapolymeraatit on valittu seuraavien joukosta

a) etyleenin ja propyleenin sekapolymeraatit, jotka mahdollisesti sisältävät enintään 4 mooli-% yksiköitä, jotka on johdettu toisesta α -olefiinista, jotka polymeraatit on valmistettu n. $180...320\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa ja n. $300...2500$ bar paineessa ja joiden polymeraattien tiheys on rajoissa $0,905...0,930\text{ g/cm}^3$ ja sulamisindeksi on rajoissa noin $0,4...3\text{ dg/min}$, joissa on $32...62$ metyyliryhmää/1000 hiiliatomia, ja jotka ovat sellaiset, että niiden tiheys ρ lausuttuna suurena g/cm^3 , ja niissä olevien metyyliryhmien määrä m ovat toisiinsa seuraavassa suhteessa: $0,9530 \leq \rho + 0,83 m \leq 0,9568$,

b) etyleenin ja vähintään 4 hiiliatomia sisältävän vähintään yhden α -olefiinin sekapolymeraatit, jotka polymeraatit on valmistettu n. $180...320\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa ja n. $300...2500$ bar paineessa ja joiden polymeraattien tiheys on rajoissa $0,905...0,940\text{ g/cm}^3$, sulamisindeksi on rajoissa $0,2...20\text{ dg/min}$ ja α -olefiiniyksiköiden keskimääräinen osuus on rajoissa $1...8$ mooli-%, ja jotka sisältävät kiteisiä fraktioita ja amorfisia fraktioita, ja joissa α -olefiiniyksiköt ovat heterogeenisesti jakautuneina, ja joiden α -olefiiniyksiköiden osuus vaihtelee rajoissa $0,2...5$ kertaa niiden keskimääräinen osuus, riippuen kysymykseen tulevasta fraktioista,

ja että ne on ristosilloitettu saattamalla sekapolymeraatti reagoimaan 0,5...2,5 paino-% suuruisen määrän kanssa peroksidihdistettä.

Tyyppin a) mukaisiin sekapolymeraatteihin sisältyvät muut α -olefiinit ja tyyppin b) mukaisten sekapolymeraattien valmistukseen käytetyt α -olefiinit sisältävät 4...10 hiiliatomia. Ne valitaan esim. buteeni-1:n, 4-metyylipenteeni-1:n, hekseeni-1:n, okteeni-1:n ja deseeni-1:n joukosta.

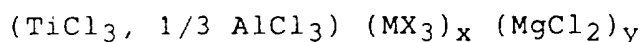
Tyyppien a) ja b) mukaisia sekapolymeraatteja valmistetaan edullisesti sekapolymeroimalla etyleeniä ja vähintään yhtä α -olefiinia vähintään yhdessä reaktorissa, jossa on vähintään yksi vyöhyke, lämpötilassa, joka on rajoissa 180 °C...320 °C ja paineessa, joka on rajoissa 300...2500 baaria, Ziegler-tyyppisen katalysaattorijärjestelmän avulla, joka sisältää toisaalta vähintään yhtä aktivaattoria, joka on valittu periodisen taulukon ryhmien I...III metallien hydridien ja organometallisten yhdisteiden joukosta, ja toisaalta vähintään yhtä siirtymämetallin halogeeniyhdistettä.

Tyyppin a) mukaisten sekapolymeraattien lukumäärän mukainen molekyylipaino on rajoissa 10 000...28 000 ja polydispersiysindeksi (painon mukaisen keskimääräisen molekyylipainon ja lukumäärän mukaisen keskimääräisen molekyylipainon suhde, jotka molemmat on määritetty geelipermeaatio-kromatografoinnin avulla) on rajoissa 7...14. Niitä valmistetaan edullisesti sekapolymeroimalla etyleeniä ja propyleeniä vähintään yhdessä reaktorissa, jossa on vähintään yksi vyöhyke, lämpötilassa, joka on rajoissa 180 °C...320 °C, ja paineessa, joka on rajoissa 300...2500 baaria, Ziegler-tyyppisen katalysaattorijärjestelmän avulla, joka sisältää toisaalta vähintään yhtä aktivaattoria, joka on valittu periodisen taulukon ryhmien I...III metallien hydridien ja organometallisten yhdisteiden joukosta, ja toisaalta vähintään yhtä siirtymämetallin halogeeniyhdistettä, jolloin reaktoria syöttävä kaasuvirta sisältää jatkuvassa toiminnassa 65...85 paino-% etyleeniä ja 15...

35 paino-% propyleeniä, ja siirtymämetallin halogeeniyhdisteenä on seuraavan kaavan mukainen kompleksiyhdiste $(MCl_a)(MgX_2)_y - (AlCl_3)_z(RMgX)_b$, jossa kaavassa M on titaanin ja vanadiinin parista valittu metalli, X on halogeeni, R on hiilivetyradi-kaali $2 \leq a \leq 3$, $2 \leq y \leq 20$, $0 \leq z \leq 1/3$ ja $0 \leq b \leq 1$.

Tyyppin b) mukaisten sekapolymeraattien lukumäärän mukainen keskimääräinen molekyylipaino on edullisesti rajoissa 15 000...60 000 ja polydispersisyysindeksi on rajoissa 3...9. Niiden kiteisillä fraktioilla voi olla yksi ainoa rajoissa 118 °C...130 °C oleva sulamishuippu, joka määritetään differenti-aalilämpöanalyysin avulla, ja ne voivat edustaa 20...50 paino-% tyyppin b) mukaisen sekapolymeraatin kokonaispainosta. Tyyppin b) mukaisissa sekapolymeraateissa voi olla yksiköitä, jotka ovat kotoisin kahdesta α -olefiinista, joiden vastaavat keski-määräiset osuudet ovat suhteessa 0,25...4. Viimeksi maini-tuissa tapauksissa tyyppin b) mukaisten sekapolymeraattien polydispersisyysindeksi edullisesti on rajoissa 6...12. Tyyppin b) mukaisia sekapolymeraatteja valmistetaan edullisesti seka-polymeroimalla etyleeniä ja vähintään yhtä α -olefiinia, jossa on vähintään 4 hiiliatomia, vähintään yhdessä reaktorissa, jossa on vähintään yksi vyöhyke, lämpötilassa, joka on rajois-sa 180...320 °C ja paineessa, joka on rajoissa 300...2500 baaria Ziegler-tyyppisen katalysaattorijärjestelmän avulla, joka toisaalta sisältää aktivaattoria, joka on valittu perio-disen taulukon ryhmien I...III metallien hydridien ja organo-metallisten yhdisteiden joukosta, ja toisaalta vähintään yhtä siirtymämetallin halogeeniyhdistettä, jolloin aktivaattorissa olevan metallin atomisuhde siirtymämetalliin on rajoissa 1-...10, ja katalysaattorijärjestelmän keskimääräinen oloaika polymerointireaktorissa on rajoissa 2...100 sekuntia, ja reak-toria syöttävä kaasuvirta sisältää jatkuvassa toiminnassa 10...80 paino-% etyleeniä ja 20...90 paino-% α -olefiinia, ja katalysaattorijärjestelmällä on etyleeniin nähden reaktivi-teetti, joka on paljon suurempi kuin sen reaktiviteetti α -olefiineihin nähden.

Tällaisten yhdisteiden ei-rajoittavan esimerkin kaava on



jossa kaavassa $0,3 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 20$, M on periodisen taulukon ryhmistä VB, VIB ja VIII valittu siirtymämetalli, ja X on halogeeni. Reaktoria jatkuvassa toiminnassa syöttävän kaasuvirran koostumus on ymmärrettävä keskimääräiseksi koostumukseksi kautta koko reaktorin, jolloin on muistettava, että tämä koostumus ei ole pakosta tasainen vaan voi vaihdella pitkin reaktoria, varsinkin siinä tapauksessa, että tässä on useita vyöhykkeitä. Tämä koostumus vaihtelee kysymykseen tulevan α -olefiinin luonteen mukaan. Niinpä on binääristä sekapolymeraattia varten α -olefiinin painon mukainen osuus edullisesti rajoissa 15...70 % buteeni-1:lle ja rajoissa 35...90 % hekseeni-1:lle. Jos keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetty reaktori käsittää useita vyöhykkeitä, on useimmissa tapauksissa edullista suihkuttaa α -olefiinien pääosa ensimmäisiin vyöhykkeisiin, jotka toimivat lämpötiloissa, jotka ovat rajoissa 180...240 °C, kun taas viimeinen vyöhyke toimii lämpötilassa, joka on rajoissa 240...320 °C, eikä siihen suihkuteta mitään α -olefiinien sanottavaa lisämäärää.

Keksinnön mukaiset ristosilloitetut seokset voivat, kuten tunnettua, sisältää täyteaineita, kuten hiilimustaa, metallioksideja, karbonaatteja tai sulfaatteja, hapettumisen estoaineita, voiteluaineita japigmenttejä.

Niitä valmistetaan saattamalla reagoimaan lähtömateriaaleina käytettyjen etyleenin sekapolymeraattien ja vähintään yhden α -olefiinin kanssa, peroksidiyhdiste, joka valitaan bentsoyyliperoksidin, dikumyyliperoksidin, 1,3-bis-(tert.butyyli-peroksi-isopropyli)-bentseenin, ditert.butyyli-peroksidin, ditert.amyyli-peroksidin, lauroyyli-peroksidin ja näiden seosten joukosta, 0,5...2,5 paino-% suuruisena määränä ristosilloitettavan polymeraatin painosta.

Ristisilloitus suoritetaan yleensä 180...250 °C:ssa 5...20 minuutin aikana. Se voidaan suorittaa paineessa tai sulissa suolakylvyissä.

Keksinnön mukaisia ristisilloitettuja seoksia käytetään edullisesti sähkövirtaa johtavien kaapeleiden valmistuksessa.

Seuraavien ei-rajoittavien esimerkkien tarkoituksena on keksinnön havainnollistaminen. Kaikki osat ovat paino-osia, ellei muuta nimenomaan mainita.

Ristisilloitetuilla seoksilla suoritetaan seuraavat mittaukset:

- normin ASTM D 2765/72 mukaan määritetään liukenemattomien materiaalien osuus (geelisuhte), joka lausutaan painoprosentteina
- ryömysuhte määritetään normin UTE Standard Specification 33 209 mukaan ja lausutaan prosentteina
- murtovenymä EB määritetään normin NFC-Standard-Specification 32101 mukaan ja lausutaan prosentteina
- prosenttimääräinen jäännösvenymä määritetään normien HN Standard Specification 33523 ja CEI Standard Specification 538 mukaan.

Esimerkki 1

Käytettiin etyleenin ja propyleenin tyyppin a) mukaista sekapolymeraattia, jonka ominaisuudet olivat seuraavat:

$$\rho = 0,905 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{MI} = 3 \text{ dg/min}$$

$$\text{propyleeniyksiköiden mooli-\%} = 12$$

$$\text{metyyliiryhmien määrä} = 60/1000 \text{ hiiliatomia.}$$

Sekapolymeraatti valmistettiin sekapolymeroimalla etyleeniä ja propyleeniä lieriömaisessä autoklaavireaktorissa, jonka käyttöpaine oli 1200 baaria ja jossa oli sisäpuolinen sekoitin ja metalliseulat, jotka muodostivat kolme tilavuudeltaan yhtä

suurta vyöhykettä. Vyöhyke 1 pidettiin 220 °C:ssa ja siihen syötettiin virta, jossa oli 40 kg/h etyleeniä ja 30 kg/h propyleeniä. Vyöhykkeeseen lisättiin katalysaattorijärjestelmää, joka toisaalta käsitti violettia titaanitrikloridia TiCl_3 - $(1/3)\text{AlCl}_3$, ja toisaalta alumiinitrioktyyliä sellaisin määrin, että atomisuhde Al/Ti oli 3. Vyöhyke pidettiin 240 °C:ssa ja siihen syötettiin virta, jossa oli 20 kg/h etyleeniä, mutta ei katalysaattoria. Vyöhyke 3 pidettiin 260 °C:ssa, ja siihen syötettiin virta, jossa oli 20 kg/h etyleeniä ja katalysaattorijärjestelmä, jossa oli toisaalta kaavan $\text{TiCl}_3(1/3)\text{AlCl}_3$, 6MgCl_2 mukaista kompleksiyhdistettä, joka valmistettiin jauhamalla yhteen violettia titaanitrikloridia ja vedetöntä magnesiumkloridia, ja toisaalta dimetyylietyyliidietyylisiloksalaa-nia sellaisin määrin, että atomisuhde Al/Ti oli 3. Sekapolymeraattia sisältävä reaktioseos poistettiin vyöhykkeen 3 lähtöpäästä erotus- ja uudelleenkierrätyslaitteeseen. Sekapolymerointi suoritettiin siten, että läsnä oli 0,1 tilavuus-% vettä.

Sekoitettiin 100 osaa saatua sekapolymeraattia ja 50 osaa hiilimustaa sekoittimessa 3 minuuttia 80 °C:ssa ja tämän jälkeen lisättiin sekoittimessa 120 °C:ssa 5 minuutin aikana 1 osa 2,2,4-trimetyyli-1,2-dihydrokinoliini-polymerisaattia (hapon estoaainetta A) ja 5 osaa (1,3-fenyleeni-bis-(1-metyyli-etylideeni))-bis-(1,1-dimetyyli-etyyli)-peroksidia (peroksidi P), jossa oli 40 paino-% aktiivista ainetta, toisin sanoen 2 osaa puhdasta peroksidia.

Saatu seos ristosilloitettiin 35 baarin paineessa 12 minuuttia 180 °C:ssa.

Liukenemattomien materiaalien prosenttimäärät mitattiin 12 minuutin kuluessa 180 °C:ssa suoritettua ristosilloittamisen jälkeen, ryömysuhde mitattiin 150 °C:ssa 15 minuutin aikana 2, 4 ja 7 baarin paineessa ja mitattiin prosenttimääräinen jään-nösvenymä. Mitattiin myös sekunteina sen ajan t pituus, joka tarvittiin 90-prosenttisen ristosilloitusasteen saavuttami-

seksi 185 °C:ssa (käyttämällä I.F.C-tyyppistä M.I.E-optimet-riä).

Esimerkki 2

Käytettiin tyyppin b) mukaista etyleenin ja buteeni-1:n hetero-geenista sekapolymeraattia, jonka ominaisuudet olivat seuraa-
vat:

$$\rho = 0,918 \text{ g/cm}^3$$

$$MI = 0,8 \text{ dg/min}$$

$$\text{buteeni-1-yksiköiden mooli-\%} = 3,4 \%$$

$$\text{lukumääränmukainen keskimääräinen molekyylipaino} = 43\,000$$

$$\text{polydispersisyysindeksi} = Mw/Mn = 3,6$$

$$\text{sivumetyyliryhmien lukumäärä} = 17/1000 \text{ hiiliatomia}$$

$$\text{kiteisen fraktion sulamispiste} = 122 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{buteeni-1:n jakauman heterogeenisuus} = 0,5 \text{ kertaa} \dots 2,2$$

kertaa keskimääräinen määrä, riippuen kysymykseen tulevista fraktioista.

Tätä sekapolymeraattia valmistettiin lieriömäisessä autoklaa-vireaktorissa, käyttöpaine oli 900 baaria ja reaktorissa oli sisäpuolinen sekoitin ja metalliseulat, jotka rajoittivat kolme vyöhykettä. Vyöhykkeen 1 tilavuus, joka vyöhyke pidet-tiin 210 °C:ssa, oli kaksi kertaa niin suuri kuin molempien seuraavien vyöhykkeiden tilavuus, ja tähän vyöhykkeeseen syö-tettiin virtana 200 kg/h seosta, jossa oli 36 paino-% buteeni-1:ä ja 64 paino-% etyleeniä sekä katalysaattorijärjestelmää, jossa toisaalta oli dimetyylietyylidietyyliisiloksalaania ja toisaalta kaavan $TiCl_3, 1/3AlCl_3, VCl_3$ mukaista yhdistettä sellaisin määrin, että atomisuhde Al/Ti oli = 3. Vyöhykkeeseen 2, joka pidettiin 240 °C:ssa, syötettiin virtana 55 kg/h samaa seosta kuin edellä ja samaa katalysaattorijärjestelmää. Lopuk-si vyöhyke 3, jonka lähtöpäästä sekapolymeraattia sisältävä reaktioseos poistettiin erotus- ja uudelleenkierrätyslaittee-seen, pidettiin 280 °C:ssa, eikä siihen syötetty monomeeria eikä katalysaattoria. Katalysaattorijärjestelmän keskimääräi-

nen oloaika reaktorissa oli 43 sekuntia.

Saatu sekapolymeraatti ristosilloitettiin esimerkin 1 mukaisissa olosuhteissa.

Esimerkki 3

Käytettiin tyyppin a) mukaista etyleenin, propyleenin ja buteeni-1:n terpolymeraattia, joka valmistettiin esimerkin 1 mukaisissa olosuhteissa, jolloin propyleenikaasuvirran eräs osa korvattiin buteeni-1:llä. Tämän terpolymeraatin ominaisuudet olivat seuraavat:

$$\rho = 0,906 \text{ g/cm}^3$$

$$MI = 0,7 \text{ dg/min}$$

$$\text{propyleeniyksiköiden mooli-\%} = 7$$

$$\text{buteeni-1-yksiköiden mooli-\%} = 2,4$$

$$\text{sivualkyyli-ryhmien osuus} = 47/1000 \text{ C}$$

Tämä terpolymeraatti ristosilloitettiin esimerkin 1 mukaisissa olosuhteissa.

Esimerkkeihin 1...3 liittyvien mittausten tulokset on näytetty taulukossa I.

Taulukko I

Esim.	t	Liukene- mattomien materiaal. osuus	Ryömysuhde 150 °C: ssa, 15 min.			Jäännösvenymä %		
			2	4	7 baaria	2	4	7 baar.
1	250	96	4	8	28	0	8	28
2	192	97,8	0	12	12	0	0	12
3	184	97	0	8	8	0	8	4

Esimerkit 4 ja 5

Esimerkissä 2 selitetty sekapolymeraatti ja esimerkissä 3 selitetty terpolymeraatti ristosilloitettiin seuraavissa olosuhteissa:

Sekoittimessa sekoitettiin 100 osaa polymeraattia 5 minuuttia 120 °C:ssa, 0,55 osaa hapetuksen estoainetta A ja 32 osaa peroksidia (P), titraus 40 % aktiivimateriaalia (toisin sanoen 1,28 osaa puhdasta peroksidia P). Seos ristosilloitettiin 35 baarin paineessa 12 minuuttia 180 °C:ssa.

Mittausten tulokset on näytetty taulukossa II.

Taulukko II

Esim.	t	Liukene- mattomien materiaal. osuus	Ryömysuhde 150 °C: ssa, 15 min.			Jäännösvenymä %		
			2	4	baaria	2	4	baar.
4	186	97,3	4	24		0	4	
5	182	95,7	8	20		0	0	

Esimerkit 6 ja 7

Lisättiin 100 osaan esimerkissä 1 selitettyä tyyppin a) mukais-
ta sekapolymeraattia esimerkkien 4 ja 5 olosuhteissa 0,5 osaa
hapetuksen estoainetta A ja taulukossa III paino-osina maini-
tut määrät puhdasta peroksidia P.

Ristosilloitus suoritettiin 180 °C:ssa, jolloin kosketusaika
oli 12 minuuttia. Mitattiin saatujen ristosilloitettujen yh-
disteiden ominaisuudet. Ryömintä mitattiin 2 baarin paineessa
200 °C:ssa.

Mittausten tulokset on näytetty taulukossa III.

Taulukko III

Esim.	Peroksi- dia P	Liukene- mattomien materiaal. osuus	Ryömy- suhde %	Murto- venymä %	t
6	0,935	96,6	15	688	223
7	1,25	98,2	10	602	214

Patenttivaatimukset

1. Ristisilloitetut polymeraattiseokset, joilla on parantuneita ominaisuuksia ja jotka on saatu etyleenin ja vähintään yhden α -olefiinin sekapolymeraateista, t u n n e t t u s i i t ä , että niiden geelisuhte on välillä > 95 ja 99% , ja että nämä sekapolymeraatit on valittu seuraavien joukosta

- a) etyleenin ja propyleenin sekapolymeraatit, jotka mahdollisesti sisältävät enintään 4 mooli-% yksiköitä, jotka on johdettu toisesta α -olefiinista, jotka polymeraatit on valmistettu n. $180...320\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa ja n. $300...2500$ bar paineessa ja joiden polymeraattien tiheys on rajoissa $0,905...0,930\text{ g/cm}^3$ ja sulamisindeksi on rajoissa noin $0,4...3\text{ dg/min}$, joissa on $32...62$ metyyliryhmää/1000 hiiliatomia, ja jotka ovat sellaiset, että niiden tiheys ρ lausuttuna suurena g/cm^3 , ja niissä olevien metyyliryhmien määrä m ovat toisiinsa seuraavassa suhteessa: $0,9530 \leq \rho + 0,83\ m \leq 0,9568$,
- b) etyleenin ja vähintään 4 hiiliatomia sisältävän vähintään yhden α -olefiinin sekapolymeraatit, jotka polymeraatit on valmistettu n. $180...320\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa ja n. $300...2500$ bar paineessa ja joiden polymeraattien tiheys on rajoissa $0,905...0,940\text{ g/cm}^3$, sulamisindeksi on rajoissa $0,2...20\text{ dg/min}$ ja α -olefiiniyksiköiden keskimääräinen osuus on rajoissa $1...8$ mooli-%, ja jotka sisältävät kiteisiä fraktioita ja amorfisia fraktioita, ja joissa α -olefiiniyksiköt ovat heterogeenisesti jakautuneina, ja joiden α -olefiiniyksiköiden osuus vaihtelee rajoissa $0,2...5$ kertaa niiden keskimääräinen osuus, riippuen kysymykseen tulevista fraktioista,

ja että ne on ristisilloitettu saattamalla sekapolymeraatti reagoimaan $0,5...2,5$ paino-% suuruisen määrän kanssa peroksidiyhdistettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset seokset, t u n n e t u t siitä, että α -olefiini sisältää 4...10 hiiliatomia.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset seokset, t u n - n e t u t siitä, että tyyppiä a) olevien sekapolymeraattien lukumäärän mukainen molekyylipaino on 10 000...28 000.
4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset seokset, t u n - n e t u t siitä, että tyyppiä b) olevien sekapolymeraattien lukumäärän mukainen keskimolekyylipaino on 15 000...60 000.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1...3 mukaiset seokset, t u n - n e t u t siitä, että tyyppiä a) olevien sekapolymeraattien polydispersisyysindeksi on 7...14.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 2 ja 4 mukaiset seokset. t u n n e t u t siitä, että tyyppiä b) olevien sekapolymeraattien polydispersisyysindeksi on 3...9.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 2, 4 tai 6 mukaiset seokset, t u n n e t u t siitä, että tyyppiä b) olevien sekapolymeraattien kiteisillä fraktioilla on yksi ainoa sulamishuippu, joka on rajoissa 118...130 °C, ja että ne edustavat 20...50 paino-% tyyppiä b) olevasta koko sekapolymeraattimäärästä.
8. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 2, 4, 6 tai 7 mukaiset seokset, t u n n e t u t siitä, että tyyppiä b) olevat sekapolymeraatit sisältävät yksiköitä, jotka ovat peräisin kahdesta α -olefiinista, joiden vastaavat keskiosuudet ovat suhteessa 0,25...4.
9. Patenttivaatimuksen 8 mukaiset seokset, t u n n e t u t siitä, että tyyppiä b) olevien sekapolymeraattien polydispersisyysindeksi on 6...12.

10. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksen 1...9 mukaisten seosten valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että peroksidiyhdiste vaikuttaa etyleenin ja vähintään yhden α -olefiinin sekapolymeraattiin määränä, joka on 0,5...2,5 paino-osaa/ sekapolymeraatin 100 paino-osaa.

11. Jonkin patenttivaatimuksen 1...9 mukaisten seosten soveltaminen sähkökaapelien valmistukseen.

Patentkrav

1. Tvärbundna polymeratblandningar med förbättrade egenskaper, erhållna från kopolymerat av etylen och av minst en α -olefin, k ä n n e t e c k n a d e därav, att deras gelförhållande är mellan > 95 och 99 %, och att dessa kopolymerat är valda bland följande:

- a) kopolymerat av etylen och propylen innehållande eventuellt upp till 4 mol-% enheter härledda från en annan α -olefin, vilka kopolymerat framställts vid en temperatur mellan ca 180 och 320 °C och ett tryck mellan 300 och 2500 bar och vilka har en täthet mellan ca 0,905 och 0,930 g/cm³ och en smältindex mellan ca 0,4 och 3 dg/min, med 32...62 metylgrupper/1000 kolatomer, varvid deras täthet ρ uttryckt i g/cm³ och andelen m av metylgrupper i dem står i följande förhållande till varandra: $0,9530 \leq \rho + 0,83 m \leq 0,9568$,
- b) kopolymerat av etylen och minst en α -olefin med minst 4 kolatomer, vilka kopolymerat framställts vid en temperatur mellan ca 180 och 320 °C och ett tryck mellan ca 300 och 2500 bar och vilka kopolymerat har en täthet mellan 0,905 och 0,940 g/cm³, ett smältindex mellan 0,2 och 20 dg/min och en medelandel α -olefinenheter mellan 1 och 8 mol-%, omfattande kristallina fraktioner och amorfa fraktioner och med en heterogen fördelning av α -olefinenheterna, och med

en andel α -olefinenheter varierande mellan 0,2 och 5 gånger deras medelandel, beroende på ifrågavarande fraktioner,

och att de är tvärbundits genom att bringa nämnda kopolymerat att reagera med 0,5...2,5 vikt-% av en peroxidförening.

2. Blandningar enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att α -olefinen innehåller 4...10 kolatomer.

3. Blandningar enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d e därav, att kopolymeraten av typen a) har en på antalet baserad medelmolekylvikt mellan 10 000 och 28 000.

4. Blandningar enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d e därav, att kopolymeraten av typen b) har en på antalet baserad medelmolekylvikt mellan 15 000 och 60 000.

5. Blandningar enligt något av patentkraven 1...3, k ä n n e t e c k n a d e därav, att kopolymeraten av typen a) har en polydispersitetsindex mellan 7 och 14.

6. Blandningar enligt något av patentkraven 1, 2 och 4, k ä n n e t e c k n a d e därav, att kopolymeraten av typen b) har ett polydispersitetsindex mellan 3 och 9.

7. Blandningar enligt något av patentkraven 1, 2, 4 och 6, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de kristallina fraktionerna av kopolymeraten av typen b) har en enda smälttopp mellan 118 och 130 °C och representerar 20...50 vikt-% av hela kopolymeratmängden av typen b).

8. Blandningar enligt något av patentkraven 1, 2, 4, 6 och 7, k ä n n e t e c k n a d e därav, att kopolymeraten av typen b) innehåller enheter som härstammar från två α -olefiner, vilkas respektive medelandelar står i ett förhållande mellan 0,25 och 4.

9. Blandningar enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a d e därav, att kopolymeraten av typen b) har ett polydispersitetsindex mellan 6 och 12.

10. Förfarande för framställning av blandningarna enligt något av patentkraven 1...9, k ä n n e t e c k n a t genom inverkan av en peroxidförening på ett kopolymerat av etylen och minst en α -olefin, i en mängd om 0,5...2,5 viktdelar/100 viktdelar kopolymerat.

11. Tillämpning av blandningar enligt något av patentkraven 1...9 på framställning av kablar för elström.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 914 014 (C 08 L 23/04).

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Norja-Norge(NO) 117 611 (C 08 L 23/08).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 105 057 (260-41), 3 173 903 (260-88.2).