



(12) PATENT

(19) NO

(11) 338467

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20074099	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2006.02.27 PCT/EP2006/01793
(22)	Inng.dag	2007.08.08	(85)	Videreføringsdag	2007.08.08
(24)	Løpedag	2006.02.27	(30)	Prioritet	2005.02.28, EP, 05004358
(41)	Alm.tilgj	2007.09.04			
(45)	Meddelt	2016.08.22			
(73)	Innehaver	Borealis Technology OY, FI 330, FI-06101 PORVOO, Finland			
(72)	Oppfinner	Annika Smedberg, Slupgränd 5, SE-47161 MYGGENÅS, Sverige Nigel Hampton, 62 Lake Mirror Road, Bldg 3, US-GA30297 FOREST PARK, USA			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for fremstilling av tverrbundne polymerer			
(56)	Anførte publikasjoner	EP 1041583 A			
(57)	Sammendrag				

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av en tverrbundet polymersammensetning, omfattende trinnene: (a) å fremstille en tverrbindbar blanding av et tverrbindingsmiddel og en umettet polyolefin som har en total mengde av karbon-karbon dobbeltbindinger/1000 karbonatomer på mer enn 0,37, hvor blandingstrinnet blir utført før og/eller under ekstrudering av det umettede polyolefin og tverrbindingsmiddelet er i en flytende tilstand når det kommer i kontakt med den umettede polyolefin, (b) å ekstrudere blandingen i en ekstruder, (c) å påføre den ekstruderte blandingen på et substrat og (d) behandling av den ekstruderte blanding under tverrbindingsbetingelser

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av tverrbundne polymersammensetninger og belagte artikler, spesielt kraftkabler, omfattende den tverrbundne polymeren.

5 Mange polymerer som omfatter polyolefiner slik som polyetylen, kan tverrbindes ved anvendelse av spesifikke tverrbindingsteknikker. I hovedsak dannes det ved fremgangsmåten kjemiske bindinger mellom polymerkjedene, hvilket resulterer i et tett polymernetttverk med høy molekylvekt. Den resulterende polymer blir mindre mobil når den underkastes varme eller mekanisk belastning, derved forbedres egenskaper som varmedeformasjon, sige- og slitasje-
10 bestandighet eller miljøbetinget spenningssprekkingsmotstand. Tverrbinding tillater at polymeren kan anvendes ved høyere driftstemperaturer enn sammenlignbare ikke-tverrbundne polymerer.

Tverrbinding er en modifikasjonsprosess velkjent innen polymerteknologi og kan utføres f.eks. ved spesifikke tverrbindingsmidler så som peroksider eller ved
15 bestråling. Tverrbindingen av polyolefiner som polyetylen er relevant for mange applikasjoner, så som ekstrudering (f.eks. av rør, kabelisolasjonsmateriale eller kabelmantelmateriale), formblåsing eller rotasjonsstøping. Spesielt innen kabelteknologi er tverrbinding av spesiell interesse siden deformasjonsbestandigheten til kabelen ved forhøyet temperatur kan forbedres.

20 I WO 93/08222 er anvendelse av en polyetylenblanding for å produsere tverrbundne strukturer beskrevet. I EP1041583 A1 beskrives en tverrbindbar polyetylensammensetning.

Ved fremstillingsprosessen av kraftkabler blir tverrbindbare polyolefiner påført som et belegningslag på kraftkabler ved ekstrudering. Generelt i en slik
25 ekstruderingsprosess blir den metalliske leder først belagt med et halvledende lag, fulgt av et isolerende lag og et annet halvledende lag. Disse lagene blir normalt tverrbundet og er normalt lagd av tverrbundne etylen homopolymerer og/eller etylen kopolymerer.

Tverrbinding av polyolefiner kan utføres ved tilsetning av fri radikal
30 dannende midler som peroksider, til polymeren. Hvis polymeren skal underkastes ekstrudering, kan blandingstrinnet utføres enten i ekstruderen eller før ekstrudering. Det er imidlertid i begge tilfeller nødvendig å ha en homogen blanding av polymer og tverrbindingsmiddel. Enhver inhomogen fordeling av

tverrbindingsmidler, som peroksider, inne i polymeren vil påvirke tverrbindingsprosessen negativt og, følgelig også det endelige tverrbundne materiale.

Videre er det ønskelig å oppnå homogenitet ved blanding innen en kort tidsperiode siden redusert blandingstid vil øke outputhastigheten til ekstruderingsprosessen. Hvis blanding utføres f.eks. i en ekstruder ved direkte mating av peroksidet til ekstruderen uten å sørge for tilstrekkelig blandingstid, vil en betydelig mengde peroksid ikke diffundere inn i polymeren men vil smøre polymersmelten. Som en konsekvens derav, blir skjærkraften inne i ekstruderen redusert, som igjen påvirker homogeniteten til smelten negativt. Samme problem oppstår hvis mengden av peroksid satt til polymeren er for høy.

Tilstrekkelig homogenitet kunne lettere oppnås med en redusert mengde av peroksid. Videre ville en redusert mengde av peroksid øke outputhastigheten ved ekstrudering, siden samme grad av homogenitet blir oppnådd innefor kortere tid. På den annen side må det imidlertid sikres at polymersmelten fortsatt kan bli tilstrekkelig tverrbundet for å resultere i passende termiske og mekaniske egenskaper.

Med tanke på problemene nevnt ovenfor er det et formål med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en fremgangsmåte hvor en polymersammensetning kan bli tverrbundet med en redusert mengde tverrbindingsmiddel og blanding forbedres, men fortsatt resulterer i høy tverrbindingseffektivitet. Videre skal fremgangsmåten fremstille tverrbundne polymerer ved høye produksjonshastigheter.

Disse formål blir løst ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse for fremstilling av en tverrbundet polymersammensetning, omfattende trinnene med:

(a) å fremstille en tverrbindbar blanding av et tverrbindingsmiddel og en umettet polyolefin som har en total mengde av karbon-karbon dobbeltbindinger/1000 karbonatomer på mer enn 0,37, basert på ASTM D3124-72, hvor baselinjen trekkes fra 980 cm⁻¹ til rundt 840 cm⁻¹ og topphøydene bestemmes ved rundt 888 cm⁻¹ for vinyliden, rundt 910 cm⁻¹ for vinyl og rundt 965 cm⁻¹ for *trans*-vinylen, hvor mengden av dobbeltbindinger/1000 karbonatomer beregnes ved anvendelse av de følgende formler (ASTM D3124-72):

$$\text{vinyliden/1000 C-atomer} = (14 \times A)/(18,24 \times L \times D)$$

vinyl/1000 C-atomer = $(14 \times A)/(13,13 \times L \times D)$

trans-vinylen/1000 C-atomer = $(14 \times A)/(15,14 \times L \times D)$

hvor

A: absorbans (topphøyde)

5 L: filmtykkelse i mm

D: densitet til materialet

hvor blandingstrinnet blir utført før og/eller under ekstrudering av den umettede polyolefin og tverrbindingsmiddelet er i en flytende tilstand når det kommer i kontakt med det umettede polyolefinet,

10 (b) å ekstrudere blandingen i en ekstruder,

(c) å påføre den ekstruderte blandingen på et substrat og

(d) å behandle den ekstruderte blandingen under tverrbindingsbetingelser.

I sammenheng med foreliggende oppfinnelse angir betegnelsen "total mengde av karbon- karbon dobbeltbindinger" de dobbeltbindinger som stammer fra vinylgrupper, vinylidengrupper og *trans*-vinyलगrupper. Mengden av hver type
15 dobbeltbinding blir målt som angitt i den eksperimentelle del.

Innføring av den totale mengden av karbon-karbon dobbeltbindinger ifølge foreliggende oppfinnelse inne i polyolefinkomponenten gjør det mulig å oppnå forbedrede tverrbindingsegenskaper.

20 I en foretrukket utførelsesform er den totale mengden av karbon-karbon dobbeltbindinger minst 0,40/1000 C-atomer. I andre foretrukne utførelsesformer er den totale mengden av karbon-karbon dobbeltbindinger minst 0,45, minst 0,50, minst 0,55, minst 0,60, minst 0,65, minst 0,70, minst 0,75 eller minst 0,80/1000 C-atomer.

25 Den totale mengden av vinylgrupper er fortrinnsvis mer enn 0,11/1000 karbonatomer. I andre foretrukne utførelsesformer er det minst 0,15, minst 0,20, minst 0,25, minst 0,30, minst 0,35, minst 0,40, minst 0,45, minst 0,50, minst 0,55, minst 0,60, minst 0,65, minst 0,70, minst 0,75 eller minst 0,80 vinylgrupper/1000 karbonatomer. Siden en vinylgruppe er en spesifikk type karbon-karbon
30 dobbeltbinding overstiger selvfølgelig ikke den totale mengden av vinylgrupper for en gitt umettet polyolefin den totale mengden av dobbeltbindinger.

To typer vinylgrupper kan differensieres. En type vinylgruppe blir dannet ved polymerisasjonsprosessen (f.eks. via en β -spaltningsreaksjon av et sekundært radikal) eller resulterer fra anvendelse av kjedeoverføringsmidler som innfører vinylgrupper. En annen type vinylgruppe kan stamme fra en flerumettet komonomer anvendt for fremstilling av det umettede polyolefin, som vil bli beskrevet senere mer detaljert.

Fortrinnsvis er mengden av vinylgrupper som stammer fra den flerumettede komonomer minst 0,03/1000 karbonatomer. I andre foretrukne utførelsesformer er mengden av vinylgrupper som stammer fra de flerumettede komonomer ved minst 0,06, minst 0,09, minst 0,12, minst 0,15, minst 0,18, minst 0,21, minst 0,25, minst 0,30, minst 0,35 eller minst 0,40/1000 karbonatomer.

I tillegg til vinylgruppene som stammer fra den flerumettede komonomer kan den totale mengden av vinylgrupper videre omfatte vinylgrupper som stammer fra et kjedeoverføringsmiddel som innfører vinylgrupper, så som propylen.

Foretrukne umettede polyolefiner ifølge foreliggende oppfinnelse kan ha densiteter høyere enn 0,860, 0,880, 0,900, 0,910, 0,915, 0,917 eller 0,920 g/cm³.

Polyolefinet kan være unimodal eller multimodal, f.eks. bimodal.

Fortrinnsvis har den umettede polyolefin en smelteindeks MFR_{2,16/190°C} på 0,1 til 30 g/10 min, mer foretrukket 0,3 til 20 g/10 min, enda mer foretrukket 0,5 til 10 g/10 min og mest foretrukket 0,5 til 6 g/10 min. Når smelteindeksen reguleres til en verdi innenfor disse områder forbedres blandingen av den umettede polyolefin og tverrbindingsmiddelet. Videre blir påfølgende ekstrudering forbedret og, i kombinasjon med forbedret tverrbindingsytelse, resulterer i høyere produktivitet gjennom hele fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse.

I foreliggende oppfinnelse er den umettede polyolefin fortrinnsvis en umettet polyetylen eller en umettet polypropylen. Mest foretrukket er den umettede polyolefin en umettet polyetylen. Umettet polyetylen med lav densitet er foretrukket. I en foretrukket utførelsesform inneholder den umettede polyetylen minst 60 vekt-% etylen monomerenheter. I andre foretrukne utførelsesformer inneholder den umettede polyetylen minst 70 vekt-%, minst 80 vekt-% eller minst 90 vekt-% etylen monomerenheter.

Fortrinnsvis blir det umettede polyolefinet fremstilt ved kopolymerisering av minst én olefinmonomer med minst én flerumettet komonomer. I en foretrukket

utførelsesform består de flerumettede komonomer av en rett karbonkjede med minst 8 karbonatomer og minst 4 karbonatomer mellom de ikke-konjugerte dobbeltbindinger, av hvilke minst én er terminal.

Etylen og propylen er foretrukne olefinmonomerer. Etylen blir mest foretrukket anvendt som olefinmonomeren. Som en komonomer er en dien-forbindelse foretrukket, f.eks. 1,7-oktadien, 1,9-dekadien, 1,11-dodekadien, 1,13-tetradekadien eller blandinger derav. Videre kan diener som 7-metyl-1,6-oktadien, 9-metyl-1,8-dekadien eller blandinger derav nevnes.

Siloksaner som har den følgende formel:

$\text{CH}_2=\text{CH}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, hvor $n=1$ eller høyere kan også anvendes som en flerumettet komonomer. Som et eksempel kan divinylsiloksaner, f.eks. α,ω -divinylsiloksan nevnes.

I tillegg til den flerumettede komonomer kan ytterligere komonomerer eventuelt anvendes. Slike eventuelle komonomerer er valgt fra C_3 - C_{20} alfa-olefiner så som propylen, 1-buten, 1-heksen og 1-nonen, polare komonomerer så som akrylater, metakrylater eller acetater.

Som et eksempel kan den tverrbindbare blandingen inneholde små mengder av én eller flere polare komonomerenheter, så som 1-100 mikromol, 2-80 mikromol og 5-60 mikromol polare komonomerenheter pr. gram umettet polyolefin.

Det umettede polyolefinet kan produseres ved hvilken som helst konvensjonell polymeriseringsprosess. Fortrinnsvis blir det fremstilt ved radikalpolymerisering, så som høytrykks radikalpolymerisering. Høytrykks polymerisering kan utføres i en rørreaktor eller en autoklavreaktor. Fortrinnsvis er det en rørreaktor. Ytterligere detaljer rundt høytrykks radikalpolymerisering er gitt i WO93/08222. Imidlertid kan det umettede polyolefin også fremstilles ved andre typer polymeriseringsprosesser så som koordinasjonspolymerisering, f.eks. i en lavtrykks prosess ved anvendelse av hvilken som helst type polymeriseringskatalysator understøttet og ikke-støttet på bærer. Som et eksempel, fler-sete omfattende dobbelt-sete og en-sete katalysatorsystemer så som Ziegler-Natta, krom, metallocener av overgangsmetallforbindelser, ikke-metallocener av sene overgangsmetaller, nevnte overgang og senere overgangsmetallforbindelser som tilhører gruppe 3-10 i det periodiske system (IUPAC 1989). Koordinasjonspolymerisasjonsprosesser og de nevnte katalysatorer er velkjent på det tekniske

feltet og kan være kommersielt tilgjengelig eller produsert i henhold til kjent litteratur.

Ifølge foreliggende oppfinnelse blir det umettede polyolefinet blandet med et tverrbindingsmiddel.

5 I sammenheng med foreliggende oppfinnelse er et tverrbindingsmiddel definert å være hvilken som helst forbindelse i stand til å danne radikaler som kan initiere radikal initiert polymerisering. Fortrinnsvis inneholder tverrbindingsmiddelet minst én -O-O- binding eller minst én -N=N- binding. Mer foretrukket er tverrbindingsmiddelet et peroksid.

10 Tverrbindingsmiddelet, f.eks. et peroksid, blir fortrinnsvis tilsatt i en mengde på 0,1-3,0 vekt%, mer foretrukket 0,15-2,6 vekt%, mest foretrukket 0,2-2,2 vekt%, basert på vekten av den tverrbindbare blandingen.

Som peroksider anvendt for tverrbinding kan de følgende forbindelser nevnes: di-tert-amylperoksid, 2,5-di(tert-butylperoksy)-2,5-dimetyl-3- heksyn, 2,5-
15 di(tert-butylperoksy)-2,5-dimetylheksan, tert-butylkumylperoksid, di(tert-butyl)peroksid, dikumylperoksid, di(tert-butylperoksy- isopropyl)benzen, butyl-4,4-bis(tert-butylperoksy)valerat, 1,1-bis(tert- butylperoksy)-3,3,5-trimetylcykloheksan, tert-butylperoksybenzoat, dibenzoylperoksid.

Fortrinnsvis blir peroksid valgt fra 2,5-di(tert-butylperoksy)-2,5- dimetyl-
20 heksan, di(tert-butylperoksy-isopropyl)benzen, dikumylperoksid, tert-butylkumylperoksid, di(tert-butyl)peroksid eller blandinger derav. Mest foretrukket er peroksidet dikumylperoksid.

Ifølge foreliggende oppfinnelse blir den tverrbindbare blandingen til det umettede polyolefin og tverrbindingsmiddelet fremstilt før og/eller under
25 ekstrudering av polyolefinet. Videre er tverrbindingsmiddelet i en flytende tilstand når det kommer i kontakt med det umettede polyolefinet. I sammenheng med foreliggende oppfinnelse er tverrbindingsmiddelet i en flytende tilstand når det oppvarmes til en temperatur over dets smeltepunkt eller glassovergangspunkt. Videre i sammenheng med foreliggende oppfinnelse er tverrbindingsmiddelet i en
30 flytende tilstand når det er oppløst i minst ett flytende additiv eller blandet med minst ett additiv og den resulterende blandingen er i en flytende tilstand. Hvis nødvendig blir blandingen brakt inn i en flytende tilstand ved varmebehandling.

I en foretrukket utførelsesform blir tverrbindingsmiddelet blandet med den umettede polyolefin før ekstrudering. Blandingstrinnet kan utføres i et blandingskar fra hvilket blandingen blir matet til ekstruderen.

5 For å forbedre blandingshastigheten og homogeniteten til blandingen blir den umettede polyolefin fortrinnsvis forvarmet. Det er foretrukket at polyolefinet ikke smelter ved forvarmingen. Fortrinnsvis blir polyolefinet forvarmet til en temperatur på 70°C, mer foretrukket 80°C. Videre er det foretrukket for å tilføre umettet polyolefin i form av pellets eller pulver.

10 Hvis et tverrbindingsmiddel som er et fast stoff ved romtemperatur blir anvendt, blir det oppvarmet over dets smeltepunkt og smelten blir satt til det umettede polyolefin.

Fortrinnsvis blir homogeniteten til blandingen ytterligere forbedret ved mekanisk blanding. Hvilken som helst konvensjonell blander kan anvendes.

15 I en annen foretrukket utførelsesform blir blandingstrinnet utført under ekstrudering av den umettede polyolefin. I denne foretrukne utførelsesform er polyolefinsmelten allerede tilført ekstruderen og tverrbindingsmiddelet blir direkte matet inn i ekstruderen, f.eks. via trakten eller ved injeksjon. Hvis et tverrbindingsmiddel som er fast stoff ved romtemperatur blir anvendt, blir det fortrinnsvis oppvarmet over dets smeltepunkt før det mates inn i ekstruderen.

20 I blandingstrinn (a) ifølge foreliggende oppfinnelse, kan eventuelt ytterligere additiver bli tilsatt som fortrinnsvis er i en flytende tilstand når de kommer i kontakt med det umettede polyolefin. Som mulige additiver kan antioksidanter, anvulkaniseringshemmende midler, tverrbindingsforsterkere, stabilisatorer, prosesshjelpemidler, flammehemmende additiver, syrefjernende midler, 25 uorganiske fyllmidler, spenningsstabiliseringsmidler eller blandinger derav nevnes.

I sammenheng med foreliggende oppfinnelse er et additiv i en flytende tilstand når det oppvarmes over dets smeltepunkt eller glassovergangspunkt. Videre er et additiv i en flytende tilstand når det er oppløst i et flytende additiv og/eller tverrbindingsmiddel eller blandet med minst ett additiv og/eller tverr- 30 bindingsmiddel og den resulterende blandingen er i en flytende tilstand. Hvis nødvendig blir blandingen oppvarmet inntil en flytende tilstand blir oppnådd.

Et "anvulkaniseringshemmende middel" er definert å være en forbindelse som reduserer dannelsen av anvulkanisering under ekstrudering av en polymer-

sammensetning hvis sammenlignet med samme polymersammensetning ekstrudert uten nevnte forbindelse. Foruten anvulkaniseringshemmende egenskaper kan anvulkaniseringshemmende midler samtidig resultere i ytterligere effekter som forsterking, dvs. forbedring av tverrbindingsytelsen.

5 Anvendelige anvulkaniseringshemmende midler kan velges fra 2,4-difenyl-4-metyl-1-penten, substituert eller usubstituert difenyletylen, kinonderivater, hydrokinonderivater, monofunksjonelle vinylholdige estere og etere eller blandinger derav. Mer foretrukket blir anvulkaniseringshemmende midler valgt fra 2,4-difenyl-4-metyl-1-penten, substituert eller usubstituert difenyletylen eller
10 blandinger derav. Mest foretrukket er det anvulkaniseringshemmende middel 2,4-difenyl-4-metyl-1-penten.

Fortrinnsvis er mengden av anvulkaniseringshemmende middel innenfor området fra 0,005 til 1,0 vekt%, mer foretrukket innen området fra 0,01 til 0,8 vekt%, basert på vekten til den tverrbindbare blanding. Ytterligere foretrukne
15 områder er 0,03 til 0,75 vekt%, 0,05 til 0,70 vekt% og 0,07 til 0,50 vekt%, basert på vekten til den tverrbindbare blanding.

Typiske tverrbindingsforsterkere kan omfatte forbindelser som har en allylgruppe, f.eks. triallylcyanurat, triallylisocyanurat og di-, tri- eller tetra- akrylater.

Som antioksidant kan sterisk hindrete eller semi-hindrete fenoler,
20 aromatiske aminer, alifatisk sterisk hindrete aminer, organiske fosfater, tioforbindelser og blandinger derav, nevnes.

Hvis en antioksidant, eventuelt en blanding av to eller flere antioksidanter, blir anvendt, kan den tilsatte mengde være i området fra 0,005 til 2,5 vekt%, basert på vekten til det umettede polyolefin. Hvis det umettede polyolefinet er en umettet
25 polyetylen blir antioksidant(ene) fortrinnsvis tilsatt i en mengde fra 0,005 til 0,80 vekt%, mer foretrukket 0,01 til 0,60 vekt%, enda mer foretrukket 0,05 til 0,50 vekt%, basert på vekten til det umettede polyetylen. Hvis det umettede polyolefinet er en umettet polypropylen blir antioksidant(ene) fortrinnsvis tilsatt i en mengde på 0,005 til 2 vekt%, mer foretrukket 0,01 til 1,5 vekt%, enda mer foretrukket 0,05 til 1
30 vekt%, basert på vekten til det umettede polypropylen.

Ytterligere additiver kan være til stede i en mengde på 0,005 til 3 vekt%, mer foretrukket 0,005 til 2 vekt%. Flammehemmende additiver og uorganiske fyllstoffer kan tilsettes i høyere mengder.

Additivene kan tilsettes før og/eller under ekstrudering. Videre kan de tilsettes samtidig eller i varierende sekvenser. Som et eksempel, kan det umettede polyolefinet blandes med minst ett additiv, f.eks. én eller flere antioksidanter, før blanding med tverrbindingsmiddelet blir utført. Alternativt, blir tverrbindingsmiddelet og minst ett additiv blandet samtidig med det umettede polyolefin. Som forklart ovenfor, når tverrbindingsmiddelet blir blandet med ett eller flere additiver må den resulterende blandingen være i en flytende tilstand. Hvis nødvendig blir blandingen oppvarmet til å være i en flytende tilstand. Deretter blir den flytende blanding blandet med det umettede polyolefin. Ytterligere detaljer rundt foretrukne blandingstrinn blir gitt nedenfor

I henhold til en foretrukket utførelsesform blir det umettede polyolefinet blandet med én eller flere antioksidanter, muligens i kombinasjon med ytterligere additiver, enten på faste pellets eller pulver eller ved smelteblanding, fulgt av å forme pellets fra smelten. Deretter blir tverrbindingsmiddelet, fortrinnsvis et peroksid, satt til pelletene eller pulver i et andre trinn, eventuelt i kombinasjon med anvulkaniseringshemmende middel. Som allerede forklart ovenfor, hvis tverrbindingsmiddelet blir tilsatt i kombinasjon med minst ett additiv, blir disse fortrinnsvis oppløst i hverandre hvilket resulterer i en flytende blanding. Alternativt, hvis et anvulkaniseringshemmende middel blir tilsatt, kunne det allerede blitt tilsatt i det første trinn, sammen med antioksidant(ene). De endelige pelletene blir matet til ekstruderen.

I henhold til en annen foretrukket utførelsesform, istedenfor en to-trinn prosess, blir det umettede polyolefinet, fortrinnsvis i form av pellets eller pulver, tverrbindingsmiddelet, eventuelt i kombinasjon med et anvulkaniseringshemmende middel, én eller flere antioksidant(s) og/eller ytterligere additiver, satt til en komponderingsekstruder, enkel- eller dobbeltskrue. Fortrinnsvis blir komponderingsekstruderen operert under nøyaktig temperaturkontroll.

I henhold til en annen foretrukket utførelsesform, blir tverrbindingsmiddel, eventuelt i kombinasjon med et anvulkaniseringshemmende middel, antioksidant(er) og/eller ytterligere additiver, tilsatt på pelletene eller pulver lagd av det umettede polyolefinet.

I henhold til en annen foretrukket utførelsesform, blir pellet lagd av det umettede polyolefinet, eventuelt ytterligere inneholdende antioksidant(er) og ytterligere

additiver, fremstilt i et første trinn, f.eks. ved smelteblanding. Disse pelletene blir deretter matet inn i kabelekstruderen. Deretter blir tverrbindingsmiddel, eventuelt i kombinasjon med et anvulkaniseringshemmende middel enten matet til trakten eller direkte matet inn i kabelekstruderen.

5 I henhold til en annen foretrukket utførelsesform blir pellets lagd av umettet polyolefin uten noen ytterligere komponenter matet til ekstruderen. Deretter blir tverrbindingsmiddel, eventuelt i kombinasjon med antioksidant(er), anvulkaniseringshemmende middel og/eller ytterligere additiver, enten matet til trakten eller direkte matet inn i polymersmelten inne i kabelekstruderen.

10 I henhold til en annen foretrukket utførelsesform blir en meget konsentrert masterbatch fremstilt. Masterbatchen kan også omfatte én eller flere antioksidanter, anvulkaniseringshemmende middel og tverrbindingsmiddel. Denne masterbatch blir deretter tilsatt til/blandet med det umettede polyolefin. Alternativt er bare to av disse komponenter til stede i startmasterbatchen mens den tredje
15 komponent (dvs. enten antioksidant(er), tverrbindingsmiddel eller anvulkaniseringshemmende middel) blir tilsatt separat i en flytende form.

Siden homogeniteten til den tverrbindbare blandingen kan forbedre egenskaper til det resulterende tverrbundne materiale, er det foretrukket å fortsette blanding av det umettede polyolefin og tverrbindingsmiddelet inntil en homogen
20 blanding blir oppnådd. I sammenheng med foreliggende oppfinnelse betyr "homogen blanding" at det umettede polyolefin og tverrbindingsmiddelet ikke danner separate faser, men alt tverrbindingsmiddel er til stede inne i polymermateriale.

Siden det umettede polyolefin gjør det mulig å redusere mengden av
25 tverrbindingsmiddel og blanding muliggjøres ved tilsetning av flytende tverrbindingsmiddel, eventuelt i kombinasjon med ytterligere flytende additiver, kan blandingstiden reduseres betydelig uten negativt å påvirke tverrbindingseffektivitet og tverrbindingsgrad.

Ifølge foreliggende oppfinnelse blir den tverrbindbare blandingen som
30 oppnås i blandingstrinn (a) ekstrudert i en ekstruder. For ekstruderingsstrinnet kan hvilken som helst konvensjonell ekstruder velges, f.eks. enkelskrue ekstruder og dobbeltskrue ekstruder. Fortrinnsvis velges en temperaturprofil innen ekstruderen

for å optimalisere ekstruderingshastigheten, men undertrykke anvulkanisering så mye som mulig og fortsatt oppnå nok homogenisering.

Ifølge foreliggende oppfinnelse blir den ekstruderte blandingen påført på et substrat.

5 Fortrinnsvis blir blandingen ekstrudert på den metalliske lederen til en kraftkabel og/eller minst ett belegningslag derav, f.eks. et halvledende lag eller isoleringslag. I sammenheng med foreliggende oppfinnelse er en kraftkabel definert å være en kabel som overfører energi som opererer ved hvilken som helst spenning. Spenning påført på kraftkabelen kan være alternerende (AC), direkte
10 (DC) eller transient (impuls). I en foretrukket utførelsesform er flerlags artikkelen en kraftkabel som opererer ved spenninger høyere enn 1 kV. I andre foretrukne utførelsesformer opererer kraftkabelen fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse ved spenninger høyere enn 6 kV, høyere enn 10 kV, høyere enn 33 kV eller høyere enn 66 kV.

15 Ifølge foreliggende oppfinnelse blir den ekstruderte blanding behandlet under tverrbindingsbetingelser, også kjent som vulkanisering.

Tverrbinding kan utføres ved behandling ved øket temperatur, f.eks. ved en temperatur på minst 160°C. Når peroksider blir anvendt initieres tverrbinding generelt ved å øke temperaturen til dekomponeringstemperaturen til det tilhørende
20 peroksidet.

På grunn av tilstedeværelsen av en total mengde av karbon-karbon dobbeltbindinger/1000 C-atomer på mer enn 0,37 innen det umettede polyolefin, kan en lavere tverrbindingstemperatur anvendes, derved fortsatt nå tilstrekkelig høye tverrbindingsnivåer. Lavere tverrbindingstemperatur er fordelaktig i tilfeller
25 hvor temperatursensitive materialer blir anvendt.

Av samme grunn kan mengden av tverrbindingsmiddel, som er nødvendig for å oppnå samme grad av tverrbinding, reduseres. Videre blir homogeniteten til blandingen av polyolefin/tverrbindingsmiddel forbedret, noe som er grunnen til at dekomponeringsproduktene også blir fordelt mer homogent gjennom hele den
30 tverrbundne polymermatriks. Som en konsekvens kan mengden av biprodukter dannet under tverrbinding reduseres, og biprodukter kan fjernes under mildere avgassingsbetingelser.

Fortrinnsvis blir tverrbindingsbetingelser holdt inntil den tverrbundne sammensetning har en "hot set" forlengelsesverdi på 175 % eller mindre ved 200°C, målt i henhold til IEC 60811-2-1. Denne metoden blir også betegnet "hot set" og indikerer graden av tverrbinding. Lavere "hot set" verdi betyr mindre termisk deformasjon og, følgelig, høyere grad av tverrbinding. Mer foretrukket, er "hot set" forlengelsesverdien 120 % eller mindre, enda mer foretrukket 100 % eller mindre, og mest foretrukket 90 % eller mindre.

Videre holdes tverrbindingsbetingelser fortrinnsvis inntil den tverrbundne sammensetning ifølge foreliggende oppfinnelse har en permanent deformasjon på mindre enn 15 %, enda mer foretrukket på mindre enn 10 %. Permanent deformasjon blir målt som beskrevet i den eksperimentell del under "(c) Hot set målinger".

Oppfinnelsen vil nå bli beskrevet mer detaljert ved de følgende eksempler.

Eksempler

Testmetoder/målemetoder

(a) Bestemmelse av innholdet av dobbeltbindinger:

Metoden for bestemmelsen av mengden av dobbeltbindinger/1000 C-atomer er basert på ASTM D3124-72 metoden. I denne metoden gis en detaljert beskrivelse for bestemmelse av vinylidengrupper/1000 C- atomer basert på 2,3 -dimetyl- 1,3 -butadien. Denne prøveprepareringsprosedyre har også vært anvendt for bestemmelse av vinylgrupper/1000 C-atomer, vinylidengrupper/1000 C-atomer og *trans*-vinylengrupper/1000 C-atomer i foreliggende oppfinnelse. Imidlertid, for bestemmelsen av ekstinksjonskoeffisienter for disse tre typer av dobbeltbindinger, har de følgende tre forbindelser blitt anvendt: 1-decen for vinyl, 2-metyl-1-hepten for vinyliden og *trans*-4-decene for *trans*-vinylene og metoden som beskrevet i ASTM-D3124 seksjon 9 ble fulgt.

Den totale mengden av dobbeltbindinger ble analysert ved hjelp av IR-spektrometri og gitt som mengden av henholdsvis vinylbindinger, vinylidenbindinger og *trans*-vinylidenbindinger.

Tynne filmer ble presset med en tykkelse på 0,5-1,0 mm. Den virkelige tykkelse ble målt. FT-IR analyse ble utført på et Perkin Elmer 2000. Fire scanninger ble registrert med en oppløsning på 4 cm⁻¹.

En baselinje ble trukket fra 980 cm⁻¹ til rundt 840 cm⁻¹. Topphøydene ble bestemt ved rundt 888 cm⁻¹ for vinyliden, rundt 910 cm⁻¹ for vinyl og rundt 965 cm⁻¹ for *trans*-vinylen. Mengden av dobbeltbindinger/1000 karbonatomer ble beregnet ved anvendelse av de følgende formler (ASTM D3124-72):

$$\begin{aligned} \text{vinyliden/1000 C-atomer} &= (14 \times A)/(18,24 \times L \times D) \\ \text{vinyl/1000 C-atomer} &= (14 \times A)/(13,13 \times L \times D) \\ \text{trans-vinylen/1000 C-atomer} &= (14 \times A)/(15,14 \times L \times D) \end{aligned}$$

hvor

A: absorbans (topphøyde)

10 L: filmtykkelse i mm

D: densitet til materialet

(b) Smelteindeks MFR_{2,16/190°C}

Smelteindeksen (MFR) blir bestemt i henhold til ISO 1133 og er angitt i g/10 min.

15 MFR er en indikasjon på flyteevnen og således prosesserbarheten til polymeren . Dess høyere smelteindeks, dess lavere er viskositeten til polymeren . MFR_{2,16/190°C} blir bestemt ved 190°C og ved en belastning på 2,16 kg (MFR₂).

(c) "Hot set" målinger

20 Forlengelse ved "hot set", så vel som den permanente deformasjon ble bestemt på manualformede prøvestykker (dumbells) som ble stanset ut fra tverrbundne plater. De tverrbundne plater ble fremstilt i henhold til de følgende prosedyre: Først ble pelletene ble smeltet ved 115°C ved rundt 20 bar i 2 minutter. Trykket ble øket til 200 bar, fulgt av opptrapping av temperaturen opptil 165°C. Materialet ble holdt

25 ved 165°C i 25 minutter og deretter ble det avkjølt til romtemperatur ved en avkjølingshastighet på 15°C/min. Tykkelsen av platen var rundt 1,8 mm. Egenskapene ble bestemt i henhold til IEC 60811-2-1. I "hot set" testen ble et manualformet prøvestykke av det testede materiale utstyrt med en vekt svarende til 20 N/cm². Denne prøven blir satt inn i en ovn ved 200°C og etter 15 minutter blir

30 forlengelsen målt. Deretter blir vekten fjernet og prøven får relaxere i 5 minutter. Deretter blir prøven tatt ut fra ovnen og blir avkjølt til romtemperatur. Den permanente deformasjon blir bestemt.

(d) Elastograph målinger av tverrbindingsgraden

Tverrbindingsgraden ble bestemt på en Göttfert Elastograph. Først ble en sirkulær plate presset ved 120°C, 2 min. uten trykk, fulgt av 2 min. ved 5 tonn. Deretter ble den sirkulære plate avkjølt til romtemperatur. I Elastographen blir utviklingen av dreiekraften målt som en funksjon av tverrbindingstid ved 180°C. Testen ble anvendt for å overvåke at tverrbindingsgraden ble sammenlignbar i de forskjellige prøvene. De angitte dreiekraftverdier er de som er nådd etter 10 minutters tverrbinding ved 180°C.

10 Materialer

Polymer 1:

En polyetylen-ko-1,7-oktadien), $MFR_{2,16/190^{\circ}C} = 2,7 \text{ g/10 min}$

Polymer 2:

En poly(etylen-ko-1,7-oktadien) polymer, $MFR_{2,16/190^{\circ}C} = 2,1 \text{ g/10 min}$

15

Polymer 3:

En poly(etylen-ko-1,7-oktadien) polymer, $MFR_{2,16/190^{\circ}C} = 2,0 \text{ g/10 min}$

Polymer 4 (referansepolymer):

20 En lav-densitet polyetylen (LDPE), $MFR_{2,16/190^{\circ}C} = 2,0 \text{ g/10 min}$

Mengden av dobbeltbindinger for hver polymer blir oppsummert i tabell 1.

Tabell 1 : Innhold av dobbeltbindinger

Prøve	vinyl / 1000 C	vinyliden / 1000 C	<i>trans</i> -vinyliden / 1000 C	Totalinnhold av dobbeltbindinger / 1000 C	Vinyler som stammer fra dien / 1000 C
Polymer 1	0,82	0,24	0,11	1,17	0,71
Polymer 2	0,26	0,21	0,06	0,53	0,15
Polymer 3	0,25	0,26	0,06	0,57	0,14

Polymer 4 (referanse)	0,11	0,22	0,04	0,37	-
--------------------------	------	------	------	------	---

Mengden av vinylgrupper som stammer fra den flerumettede komonomer (dvs. i dette eksemplet 1,7-oktadien) pr. 1000 karbonatomer ble bestemt som følger:

5 Polymerene 1-3 i følge oppfinnelsen og referansepolymer 4 ble produsert i samme reaktor, stort sett ved anvendelse av samme betingelser, dvs. lik temperatur, trykk og produksjonshastighet. Den totale mengden av vinylgrupper av hver polymer ble bestemt ved FT-IR målinger, som beskrevet ovenfor. Deretter blir det antatt at basisnivået av vinylgrupper, dvs. de som dannes ved fremgangs-
10 måten uten tilsetning av kjedeoverføringsmiddel hvilket resulterer i vinylgrupper og uten tilstedeværelsen av en flerumettet komonomer, er likt for referansen og for polymerene 1-3. Dette basisnivå blir deretter subtrahert fra den målte mengden av vinylgrupper i polymerer 1-3, derved resulterer i mengden vinylgrupper/1000 C-atomer, som stammer fra den flerumettede komonomer.

15 Alle polymerer ble polymerisert i en høytrykks rørreaktor ved et trykk på 1000 til 3000 bar og en temperatur på 100 til 300 °C. Alle polymerer har en densitet innen området 0,920-0,925 g/cm³.

Eksempel 1

20 Den følgende sammensetning 1 og sammenlignbar sammensetning 1 ble fremstilt.

Sammensetning 1: Polymer 1 + 0,19 vekt% antioksidant + 1,21 vekt% dikumylperoksid

Sammenlignbar sammensetning 1 : Polymer 4 + 0,19 vekt% antioksidant + 2,2 vekt% dikumylperoksid

25 antioksidant: 4,4'-tiobis(2-tertbutyl-5-metylfenol)

I begge sammensetninger ble mengden av dikumylperoksid valgt for å resultere i samme dreiekraftsverdi på ca. 0,6 Nm.

Eksemplet viser klart at den økte mengden av dobbeltbindinger betydelig reduserer mengden av peroksid som er nødvendig for å oppnå samme
30 tverrbindingsgrad.

Samme tverrbindingsgrad blir videre demonstrert ved svært like hot set forlengelsesverdier:

"Hot set" verdi sammensetning 1 : 45,6 %, permanent deformasjon: 1,6 %

"Hot set" verdi sammenlignbar sammensetning 1 : 48,4 %, permanent
5 deformasjon: 1,6 %

Eksempel 2

Den følgende sammensetning 2 og sammenlignbar sammensetning 2 ble fremstilt.

Sammensetning 2: Polymer 2 + 0,19 vekt% antioksidant + 1,8 vekt%
10 dikumylperoksid

Sammenlignbar sammensetning 2: Polymer 4 + 0,19 vekt% antioksidant + 2,1
vekt% dikumylperoksid
antioksidant: 4,4'-tiobis(2-tertbutyl-5-metylphenol)

15 I begge sammensetninger ble mengden av dikumylperoksid valgt for å resultere i samme dreiekraftverdi på 0,62 Nm.

Ved å øke mengden av dobbeltbindinger, blir mengden av peroksid som er nødvendig for å oppnå samme grad av tverrbinding igjen klart redusert.

20 Eksempel 3

En sammensetning 3 ble fremstilt fra polymer 3 til hvilken en etylen/butylakrylat kopolymer, inneholdende 17 vekt% butylakrylat, ble tilsatt for å oppnå 24 mikromol butylakrylat komonomerenheter i den totale sammensetningen. Sammensetningen 3 inneholdt videre 0,16 vekt% antioksidant
25 (4,4'-tiobis(2-tertbutyl-5-metylphenol)) og 1,7 vekt% dikumylperoksid.

Sammenlignbar sammensetning 3 ble lagd fra polymer 4 til hvilken en etylen/butylakrylat kopolymer, inneholdende 17 vekt% butylakrylat, ble tilsatt for å oppnå 24 mikromol butylakrylat komonomerenheter i den totale sammensetningen. Sammenlignbar sammensetning 3 inneholdt videre 0,16 vekt%
30 antioksidant (4,4'-tiobis(2-tertbutyl-5-metylphenol)) og 2,1 vekt% dikumylperoksid.

I begge sammensetninger ble mengden av dikumylperoksid valgt for å resultere i samme dreiekraftverdi på 0,62 Nm.

Ved å øke mengden av dobbeltbindinger, blir mengden av peroksid som er nødvendig for å oppnå samme grad av tverrbinding igjen klart redusert.

Eksempel 4: Absorpsjonsforsøk

- 5 (a) Pellets ble forhåndsoppvarmet til mer enn 70°C. Dikumylperoksid ble smeltet i et separat kar. Det smeltede peroksidet ble helt over de foroppvarmede pelletene og blandingen ble deretter tromlet inntil pelletene ble tørre. Tidsperioden fra tilsetning av det smeltede peroksid til pelletene til pelletene ble tørre er definert å være blandingstiden.
- 10 Sammensetning 1 behøvde 20 minutter til å bli tørr mens sammenlignbar sammensetning 1 behøvde 25 minutter til å bli tørr. Dette viser klart at sammensetning 1 som inneholder mindre peroksid hadde en meget kortere blandingstid, derved gjør det mulig å ha en økt produksjonshastighet for kabelfremstilling.
- 15 (b) De følgende sammensetninger ble tilveiebrakt:
Sammensetning 4: Polymer 1 + 0,17 vekt% antioksidant + 1,10 vekt% tert.-butylkumylperoksid
Sammenlignbar sammensetning 4: Polymer 4 + 0,19 vekt% antioksidant + 1,80 vekt% tert.-butylkumylperoksid
- 20 antioksidant: 4,4'-tiobis(2-tertbutyl-5-metylphenol)
- I begge sammensetninger ble mengden av tert-butylkumylperoksid valgt for å resultere i samme dreiekræftsverdi på rundt 0,63 Nm.
- Absorpsjonsforsøk ble utført som angitt ovenfor. For sammensetning 4 var blandingstiden 9 minutter, mens for sammenlignbar sammensetning 4 var
- 25 blandingstiden 15 minutter.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en tverrbundet polymersammensetning, karakterisert ved at den omfatter trinnene med:

- 5 (a) å fremstille en tverrbindbar blanding av et tverrbindingsmiddel og en umettet polyolefin, som har en total mengde av karbon-karbon dobbeltbindinger/1000 karbonatomer på mer enn 0,37 basert på ASTM D3124-72, hvor baselinjen trekkes fra 980 cm⁻¹ til rundt 840 cm⁻¹ og topphøydene bestemmes ved rundt 888 cm⁻¹ for vinyliden, 10 rundt 910 cm⁻¹ for vinyl og rundt 965 cm⁻¹ for *trans*-vinylen, hvor mengden av dobbeltbindinger/1000 karbonatomer beregnes ved anvendelse av de følgende formler (ASTM D3124-72):

$$\text{vinyliden/1000 C-atomer} = (14 \times A)/(18,24 \times L \times D)$$

$$\text{vinyl/1000 C-atomer} = (14 \times A)/(13,13 \times L \times D)$$

15 $\text{trans-vinylen/1000 C-atomer} = (14 \times A)/(15,14 \times L \times D)$

hvor

A: absorbans (topphøyde)

L: filmtykkelse i mm

D: densitet til materialet

- 20 hvor blandingstrinnet blir utført før og/eller under ekstrudering av det umettede polyolefin, og tverrbindingsmiddelet er i en flytende tilstand når det kommer i kontakt med det umettede polyolefinet,
- (b) å ekstrudere blandingen i en ekstruder,
- (c) å påføre den ekstruderte blandingen på et substrat og
- 25 (d) å behandle den ekstruderte blanding ved tverrbindingsbetingelser.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvori det flytende tverrbindingsmiddel kommer i kontakt med det umettede polyolefin i et blandingskar for blanding, fulgt av å mate blandingen til ekstruderen.

30

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller krav 2, hvori det umettede polyolefinet blir foroppvarmet før blandingstrinnet.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvori blandingen blir fremstilt ved tilføre det umettede polyolefin i ekstruderen og direkte å mate tverrbindingsmiddelet inn i ekstruderen.
- 5 5. Fremgangsmåte i henhold til ett av det foregående kravene, hvori ett eller flere additiver blir blandet med det umettede polyolefinet, additiv(et/ene) er i en flytende tilstand når brakt i kontakt med det umettede polyolefinet.
- 10 6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, hvori additivene er valgt fra antioksidanter, anvulkaniseringshemmende midler, tverrbindingsforsterkere, stabilisatorer, prosesshjelpemidler, syrefjernende midler eller blandinger derav.
- 15 7. Fremgangsmåte i henhold til ett av kravene 5 og 6, hvori det umettede polyolefinet blir blandet med minst ett additiv før blanding med tverrbindingsmiddelet blir utført.
8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, hvori det minst ene additivet er en antioksidant.
- 20 9. Fremgangsmåte i henhold til ett av kravene 5 og 6, hvori tverrbindingsmiddelet og minst ett additiv blir blandet samtidig med det umettede polyolefinet.
10. Fremgangsmåte i henhold til ett av det foregående kravene, hvori minst noen av karbon-karbon dobbeltbindingene er vinylgrupper.
- 25 11. Fremgangsmåte ifølge krav 10, hvori det umettede polyolefinet har en total mengde av vinylgrupper/1000 karbonatomer på mer enn 0,11.
- 30 12. Fremgangsmåte i henhold til ett av det foregående krav, hvori det umettede polyolefinet blir fremstilt ved kopolymerisering av en olefinmonomer og minst én flerumettet komonomer.
13. Fremgangsmåte ifølge krav 12, hvori det umettede polyolefinet har en

mengde av vinylgrupper/1000 karbonatomer som stammer fra de flerumettete komonomer på minst 0,03.

5 14. Fremgangsmåte ifølge krav 12 eller 13, hvori minst én flerumettet komonomer er et dien.

15 15. Fremgangsmåte ifølge krav 14, hvori dietet er valgt fra 1,7-oktadien, 1,9-dekadien, 1,11-dodekadien 1,13-tetradekadien, 7-metyl-1,6-oktadien, 9-metyl-1,8-dekadien eller blandinger derav.

10 16. Fremgangsmåte ifølge krav 14, hvori dietet er valgt fra siloksaner som har den følgende formel:
 $\text{CH}_2=\text{CH}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, hvor $n=1$ eller høyere.

15 17. Fremgangsmåte i henhold til ett av kravene 12-16, hvori olefinmonomeren er etylen.

18. Fremgangsmåte ifølge krav 17, hvori det umettete polyetylen er produsert ved høytrykks radikalpolymerisering.

20 19. Fremgangsmåte i henhold til ett av det foregående kravene, hvori tverrbindingsmiddelet er et peroksid.

25 20. Fremgangsmåte ifølge krav 19, hvori peroksidet blir tilsatt i en mengde på 0,1-3,0 vekt%, basert på vekten til den tverrbindbare blandingen.

21. Fremgangsmåten i henhold til ett av det foregående krav, hvori substratet på hvilket den tverrbindbare blandingen blir ekstrudert, er den metalliske leder til en kraftkabel og/eller minst ett belegningslag derpå.

30 22. Fremgangsmåte ifølge krav 21, hvori kraftkabelen blir behandlet under tverrbindingsbetingelser inntil en "hot set" forlengelsesverdi til den tverrbundne polymersammensetningen, målt ved en temperatur på 200°C, på mindre enn 175

% blir oppnådd i henhold til IEC 60811-2-1.

23. Fremgangsmåte ifølge krav 22, hvori kraftkabelen blir behandlet under tverrbinding betingelser inntil en permanent deformasjon av den tverrbundne polymersammensetningen, målt ved romtemperatur, på mindre enn 15 % blir oppnådd i henhold til IEC 60811-2-1.
- 5