



C (40) Patenttihallitus  
Patenttihallitus 07 01 1992  
(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08F 210/02, 8/14, 255/02  
// C 08F 216/06, 218/08, 220/06

**SUOMI-FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

|                                                                                             |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| (21) Patenttihakemus - Patentansökning                                                      | 896054   |
| (22) Hakemispäivä - Ansökningsdag                                                           | 18.12.89 |
| (24) Alkuperä - Löpdag                                                                      | 18.12.89 |
| (41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig                                                   | 19.06.91 |
| (44) Nähtävöksiannon ja kuul.julkaisun pvm. -<br>Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 15.01.92 |

(71) Hakija - Sökande

1. Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Sjöström, Håkan, Uddas 102, 06100 Porvoo, (FI)  
2. Ekman, Kenneth, Isännänkatu 13 C 34, 20780 Kaarina, (FI)  
3. Turpeinen, Veijo, Humaltarhantie 5 E 29, 06450 Porvoo, (FI)  
4. Pulliainen, Kirsi, 06850 Kulloo, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Forssén & Salomaa Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Silloittuvan eteeni-vinyylialkoholi-akrylaattipolymeerin valmistus ja sen käyttö  
Framställning av en eten-vinylalkohol-akrylatpolymer som kan tvärbindas och dess  
användning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 870357 (C 08F 255/02), DE A 3800307 (C 08F 255/02), DE A 3639566 (C 08F 255/02),  
EP A 145928 (C 08F 8/14), EP A 308960 (C 08F 210/02), EP A 193110 (C 08J 3/24),  
EP A 14459 (C 08F 255/00), GB C 1282120 (C 08F 15/40), US A 4104329 (C 08F 263/04),  
US A 4202845 (C 08F 255/02)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on silloittuva polyeteeni-  
akrylaatti ko- tai terpolymeeri. Se sisältää  
tyydyttämättömiä akrylaattisidoksia, joiden  
ansiosta polymeeri voidaan tehokkaasti silloit-  
taa ionisoivalla säteilyllä tai kemiallisesti  
peroksidoilla.

Uppfinningen avser en polyetenakrylat ko- eller  
terpolymer som kan tvärbindas. Den innehåller  
omättade akrylatbindningar tack vare vilka poly-  
meren effektivt kan tvärbindas med joniserande  
strålning eller kemiskt med peroxider.

Silloittuvan eteeni-vinyylialkoholi-akrylaatti-  
polymerin valmistus ja sen käyttö

Framställning av eten-vinylalkohol-akrylat-  
polymer som kan tvärbindas och dess användning

5

Keksinnön kohteena on menetelmä silloittuvan polyeteeni-akrylaatti ko-  
tai terpolymerin valmistamiseksi, joka kopolymeri sisältää akrylaat-  
10 tikaksoissidoksia.

Lisäksi keksintö koskee menetelmällä valmistettujen tuotteiden käyttöä.

Keksintö koskee tarkemmin jälkimodifioinnilla valmistettuja polyeteeni-  
15 ni-vinyylialkoholi-akrylaatti ko- tai terpolymeerejä, joilla on akrylaattikaksoissidoksia sivuketjuissa säteily- tai kemiallisen silloituksen parantamiseksi.

Polyeteeniä voidaan silloittaa monella eri tavalla, yleisimmin on käytetty peroksidisilloitus, säteilysilloitus tai silaanisilloitus. Menetelmät eroavat toisistaan jonkin verran. Säteily- ja peroksidisilloituksessa silloitus on radikaalireaktio. Säteilyn tai peroksidien hajoamisen seurauksena syntyy radikaaleja polymeeriketjuihin. Näiden kombinoituessa muodostuu kovalenttisia sidoksia polymeeriketjujen välillä, ns. ristisilloja. Silaanisilloituksessa silanoliryhmät reagoivat keskenään ja muodostavat ristisilloja.  
20  
25

Peroksidisilloituksessa polyeteeni seostetaan ensin peroksidoilla sekä lisäaineilla, jonka jälkeen seos ekstrudoidaan esimerkiksi kaapeleiksi tai putkiksi. Silloitus tapahtuu sulassa tilassa ekstrudoinnin jälkeen korkeassa lämpötilassa ns. vulkanointilinjassa, n. 300°C lämpötilassa, yleensä typpi-atmosfäärissä. Peroksidit hajoavat korkeassa lämpötilassa ja muodostavat radikaaleja, jotka saavat aikaan radikaaleja polymeeriketjuihin. Polymeeriradikaalien kombinoituessa muodostuu kovalenttinen sidos kahden molekyylin välillä. Tarpeeksi monen sidoksen jälkeen polymeeristä tulee liukenematon. Silloitusaste mitataan tavallisesti liuosuutolla ATSM D 2765 -standardin mukaan.  
30  
35

Säteilysilloitus tapahtuu huoneenlämpötilassa ekstrudoinnin jälkeen, yleensä erillisessä vaiheessa. Säteilyllä pystytään silloittamaan ainoastaan polymeerin amorffisia osia. Polymeerin kiteisiin osiin säteily vaikuttaa hyvin vähän. Matalatiheyksinen polyeteeni on näin ollen hel-

5 pompi silloittaa kuin korkeatiheyksinen polyeteeni. Säteilylähteenä käytetään tavallisesti elektronikiihdyttimiä tai gammasäteilylähdettä. Silloitus applikaatioihin sopivan elektronikiihdyttimen energia vaihtelee 500 keV - 10 MeV ja teho 10-20 KW. Elektronisäteilyllä on pienempi tunkeutumisvyvyys kuin gammasäteilyllä samalla säteilyenergialla. Tämän

10 takia käytetään gammasäteilyä suurten kappaleiden säteilysilloitukseen. Gammasäteily on lähtöisin radioaktiivisista isotoopeista, esim.  $^{60}\text{Co}$  tai  $^{137}\text{Cs}$ , tai sitä voi tuottaa elektronikiihdyttimellä ohjaamalla elektronisuihku esim. volframikohtioon, jolloin syntyy jarrutussäteilyä. Gammasäteilytyslähteellä on kummassakin tapauksessa huomattavasti alhais-

15 sempi annosnopeus kuin elektronikiihdyttimellä. Kaapeleiden silloitus elektronikiihdyttimellä kestää tavallisesti vain muutaman sekunnin.

Polyeteeniä voidaan oksastaa vinyylisilaaneilla ja tästä oksastuskopolymeeristä voi heti tai myöhemmin valmistaa tuote. Tuote voidaan jäl-

20 keenpäin silloittaa vesihöyryllä (Monosil ja Sioplas tekniikka). Eteeni-vinyylisilaani kopolymerin silloitukseen käytetään myös edellä mainittua tekniikkaa. Silloituksen tehostamiseen käytetään tavallisesti katalysaattoria, esim. tina-dibutyylidilauraattia. Silaanisilloitus on hidas, reaktionopeus on riippuvainen vesihöyryn diffuusiosta polymeeri-

25 rissä. Silaanisilloitus sopii näin ollen parhaiten tuotteisiin, joilla on ohut seinämä, esim. matalajännitekaapelit.

Polyeteenin lämmönkesto ja korkeinta käyttölämpötilaa voidaan nostaa silloittamalla. Korkeissa lämpötiloissa esimerkiksi polyeteenin kiteisen sulamispisteen yläpuolella silloittamaton polyeteeni valuu, mutta silloitettu polymeeri säilyttää muotonsa kun polymeeriketjut eivät pysty liikkumaan toisiinsa nähden. Silloitettu polyeteenikappale säilyttää näin ollen muotonsa paremmin kuin silloittamaton kappale. Sil-

30 loitusmenetelmästä riippumatta polymeerin mekaaninen lujuus korkeassa lämpötilassa paranee. Monissa sovellutuksissa silloitus on tarpeellista, jotta polyeteeniä voitaisiin käyttää. LDPE (matalatiheyksinen poly-

35

- eteeni) voidaan jatkuvasti käyttää korkeintaan 70°C ja hetkittäisesti 90°C. Silloitettu polyeteeni voidaan käyttää jatkuvasti 90°C lämpötilassa, ja hetkittäisesti jopa 250°C lämpötilassa. Toiset polyeteenityypit, mm. HDPE (korkeatiheksinen polyeteeni) kestää paremmin lämpöä kuin
- 5 LDPE korkeamman sulamispisteen (tiheyden ja kiteisyyden) ansiosta. Silloitus mahdollistaa polyeteenin käytön laajemmalla lämpötila-alueella, mikä on tärkeätä monessa sovellutuksessa mm. kaapeli- tai kuumavesiputkisovellutuksiin. Kaapeleiden eristekerrosten ja kuumavesiputkien silloitukseen on hyvin tärkeätä saavuttaa tarpeeksi korkea silloitusaste, jotta lämmönkesto on tarpeeksi hyvä. ASTM D 2765 -standardin mukaan liuosuutolla mitattuna kaapeli- ja putkisovellutuksiin yleensä tarvitaan yli 70 % silloitusaste. (Roberts B.E., and S. Verne, *Plastics and Rubber Processing and Applications* 4 (1984), s. 135-139).
- 15 Silloitettu polyeteeniä voidaan käyttää myös kutistesovellutuksiin. Polymeeri ekstrudoidaan ja silloitetaan, tämän jälkeen tuote venytetään ja jäähdytetään. Tuote jäähtyy venytettyyn muotoon ja lämmitettäessä tuote palautuu samaan muotoon kuin ennen venytystä. Tällä tavalla pystytään valmistamaan kutistekalvoa, putkia ja liittimiä. Silloittamattoman materiaalin kutistuminen riippuu pääasiassa polymeerin ekstrudoinnin aikana saadusta orientoitumisesta. Silloitus mahdollistaa kutistuvuuden helpon hallinnan, lisäksi kutistumis-voima on silloitetulla polymeerillä suuri verrattuna silloittamattomaan. Kutistesovellutukset esim. kutistekalvo, -pussi tai erityyppiset liittimet tarvitsevat
- 20 yleensä pienemmän silloitusasteen, yleensä noin 30-50 %.

Silloitettua polyeteeniä voidaan myös hyödyntää vaahtomuovin valmistuksessa. Polyeteeni, vaahdotusaine ja lisäaineet ekstrudoidaan ja silloitetaan. Silloitettu polymeeri vaahdotetaan, jolloin polymeeri

30 jäähtyy venytettyyn muotoon. Silloitetun polyeteenivaahdon etu on pienempi ja tasaisempi solukoko ja näin ollen paremmat mekaaniset ominaisuudet.

Jos polymeerillä on korkea moolimassa, saavutetaan lisäys polymeerin mekaanisiin ominaisuuksiin mm. sitkeyteen, vetolujuuteen sekä lämmönkeston. Polymeeri, jolla on korkea moolimassa on helpompi silloittaa,

35

koska tarvitaan vähemmän ristisiltoja ennenkuin polymeeristä tulee liukenematon. Hyvin silloittuvalla polyeteenilaadulla on näin ollen korkea moolimassa. Toisaalta polymeerin työstettävyys huononee ratkaisevasti kun polymeerin moolimassa suurenee. Polyeteenin sulaindeksi mitataan ASTM D-1238 standardimenetelmällä 190°C asteessa. Sulaindeksi antaa kuvan juoksevuudesta ja näin ollen myös työstettävyydestä ja polymeerin moolimassasta.

Säteilysiltoituksessa, geeliannoksella tarkoitetaan säteilyannosta, joka tarvitaan muodostamaan yksi ristisilta per molekyyli. Tällä säteilyannoksella polymeeristä tulee liukenematon kun kaikki polymeeriketjut ovat sidottu toisiinsa. Käytännössä silloitus tapahtuu satunnaisesti, näin ollen ensin osa polymeeristä ei liukene ja kun säteilyannos suurenee geelipitoisuus kasvaa (Bradley R. Radiation Technology Handbook, Marcel Dekker Inc. 1984).

Polyeteeni-kopolymeerit eteeni-vinyylisetaatti (EVA), eteeni-butyylisakrylaatti (EBA), eteeni-metyylisakrylaatti (EMA) tai eteeni-etyylisakrylaatti-kopolymeeri (EEA) ovat pehmeämpiä ja elastisempia materiaaleja kuin polyeteeni. Silloittamattomina näillä kopolymeereillä on näin ollen myös heikompi lämmönkesto kuin polyeteenillä. Kopolymeerit ovat riippuen komonomeerien määrästä enemmän armoittavia kuin polyeteeni. Yleensä komonomeeripitoisuus on noin 1-30 paino-%. Pienemmän kiteisyyden ansiosta kopolymeerit silloittuvat noin 5-15 % paremmin kuin LDPE (polyeteeni). Alhaisemman sulamispisteen ja pehmenemispisteen takia kopolymeerit yleensä täytyy silloittaa enemmän kuin polyeteeni saavuttaakseen saman mekaanisen lujuuden kuin LDPE:llä (polyeteenillä) 100-130°C lämpötilassa. Korkeammassa lämpötiloissa (>150°C) mekaaninen lujuus riippuu pääasiassa silloitusasteesta. Matalatiheysinen polyeteeni, jonka sulaindeksi on 5-10 g/10 min. 2,16 kg painolla mitattuna, tarvitsee noin 200-300 kGy säteilyannoksen saavuttaakseen 60 % silloitusasteen. LLDPE tarvitsee suunnilleen saman annoksen mutta HDPE tarvitsee korkeamman annoksen 250-350 kGy. EVA, EBA ja muut sakrylaatti-kopolymeerit silloittuvat hieman paremmin ja saavuttavat 60 % silloitusasteen noin 150-250 kGy annoksella. Nämä arvot ovat ohjearvoja laaduille, joilla on 3-10 g/10 min. sulaindeksi.

Eteeni-vinyylialkoholi-kopolymeeri on erittäin vaikea silloittaa peroksiideilla tai elektronisäteilyllä.

- 5 Kopolymeroimalla eteeniä ja dieenejä pystytään valmistamaan polymeerejä, jotka sisältävät kaksoissidoksia. Monet silloittuvat polyeteenilaa-
- 10 dut ja eteenipropeenikumit ovat eteenin ja dieenin kopolymeerejä tai terpolymeerejä. Nämä polymeerit ovat tavallisesti valmistettu koordinaatiopolymeroinnilla. 1,4-heksadieeniä on käytetty monessa tapauksessa
- 15 komonomeerinä. Muita dienejä, joita on yleisesti käytetty komonomeerinä ovat esimerkiksi 5-metyyli-1,4-heksadieeni, 4-metyyli-1,4-heksadieeni, 1,6-oktadieeni, sykloheksadieeni, disyklopentadieeni tai 5-etyli-
- 20 deeni-2-norborneeni (JP 59106946-A, JP 57098534-A, JP 570599333-A).
- 15 Polyeteenikopolymeerit, jotka sisältävät kaksoissidoksia silloittuvat peroksiedeilla jopa 50 % paremmin kuin vastaavalla katalyytillä tehdyt tyydytetyt polyeteenit. Säteilyllä nämä tyydyttämättömät polymeerilaa-
- 20 dut silloittuvat ainoastaan vähän paremmin kuin vastaavat tyydytetyt polyeteenilaadut.
- 25 On tunnettua, että akrylaatti-kaksoissidos on erityisen herkkä reagoimaan säteilyn tai peroksidin avulla. Useimmat ultraviolettivalolla (UV-) tai elektronisäteilyllä kovettuvat lakat ja maalit perustuvat akryloituihin epoksi-, uretaani- tai polyesteri-oligomeereihin. Nämä
- 30 oligomeerit sisältävät tavallisesti 3-5 akrylaatti-kaksoissidosta. Näiden oligomeerien kovetukseen riittää 10-30 kGy säteilyannos miltei täydelliseen polymerointiin. Oligomeereillä on suhteellisen korkea viskositeetti, minkä tähden maalit ja lakat ovat oligomeerien ja monomeerien sekoituksia. Yleisimmin käytetyt monomeerit ovat heksaani-dio-
- 35 li-diakrylaatti (HDDA), tripropyleeniglykoli-diakrylaatti (TPGDA), trimetyloliipropaanitriakrylaatti (TMPTA) tai n-vinyylipyrrolidoni (NVP) (Holman R. UV & EB curing formulations for printing inks, coatings & paints, SITA-Technology 1984).
- 35 On tunnettu, että voidaan parantaa polymeerien silloittuvuutta seostamalla nämä monifunktionaalisten akrylaattimonomeerien kanssa. Tällöin

on käytetty 1-10 paino-% mono-, di- tai trifunktionaalisia akrylaattimonomeereja tai allyylimonomeereja, esimerkiksi tetraetyleeniglykolidiakrylaatti (TEGDMA), trimetyloolipropaani-trimetakrylaatti (TMPTMA), tai triallylylicyanuraatti (TAC), esimerkiksi DE 1544804-B.

5

Polyeteeniakrylaattimonomeeriseoksilla on kuitenkin ongelmana se, että on vaikeata dispergoida polaarista monomeeriä ei-polaariseen matriisimuoviin. Akrylaatti ja allyyli monomeereilla, jotka ovat seostettuina polyeteeniin, on taipumus kulkeutua ulos matriisimuovista ja kerääntyä pinnalle aiheuttaen ns. hikoilua. Hikoilun takia kappale on silloitettava mahdollisimman pian ekstrudoinnin jälkeen. Silloitusvaiheessa monomeerit polymeroituvat kyseisen akrylaatti- tai allyyli-monomeerin homopolymeeriksi. Monomeerit, jotka pystyvät muodostamaan sidoksia matriisimuovin eri polymeeriketjujen välillä sijaitsevat näin ollen ainoastaan monomeerifaasin ja matriisimuovin rajapinnalla.

Tämän keksinnön tavoitteena on aikaansaada eteenin ko- tai terpolymeeri, joka siihen sisältyvien kemiallisesti sidottujen akrylaattiryhmien perusteella silloittuu helpommin kuin aikaisemmat polyeteenin akrylaattikomoneerit, mutta joilla kuitenkin on samanlaiset mekaaniset ominaisuudet, mutta ei polyeteeniakrylaattimonomeeriseosten ongelmia.

Keksinnön tarkoitus on myös parantaa eteeni-vinyylialkoholi-kopolymeerin silloitettavuutta.

25

Eo. tavoitteiden aikaansaamiseksi keksinnön mukainen menetelmä eteenin kopolymeerin valmistamiseksi on pääasiassa tunnettu siitä, että eteeni-vinyylialkoholi-kopolymeeri esteröidään tyydyttämättömällä orgaanisella karboksyylihapolla sulassa tilassa.

30

Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettu polymeeri on eteenivinyylialkoholikopolymeerin, eteeni-akryylihappopolymeerin tai eteeni-hydroksietyylimetakrylaattikopolymeerin ja tyydyttämättömän orgaanisen karboksyylihapon, edullisesti akryylihapon tai metakryylihapon, esteröintituote.

35

Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettua tuotetta käytetään silloittuvan polyeteeniakrylaatti ko- tai terpolymeerin tehokkaaseen silloittamiseen ionisoivalla säteilyllä tai kemiallisesti peroksideilla.

- 5 Akrylaattien reaktiivisuus säteilytettäessä perustuu siihen, että kaksoissidoksen lähettyvillä on akseptoriryhmä, tässä tapauksessa esterisidos (Fleming I. Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, John Wiley & Sons Ltd. 1976).
- 10 Keksinnön edullisilla suoritusmuodoilla on alivaatimuksien mukaiset tunnusmerkit.

- Tämä keksintö eroaa aikaisemmista siinä, että tässä on pystytty valmistamaan kopolymeeri, joka silloittamattomana muistuttaa mekaanisilta ominaisuuksiltaan muita tunnettuja polyeteeni-kopolymeereja esimerkiksi EVA tai EBA. Erona on kuitenkin se, että keksinnön mukainen polymeeri silloittuu hyvin herkästi ionisoivalla säteilyllä tai peroksideilla. Keksinnön mukainen polymeeri eroaa aikaisemmista eteenin akrylaattikopolymeereista siinä, että se on sekä tyydyttämätön että sisältää akrylaatti-kaksoissidoksia. Polymeeri valmistetaan esteröimällä eteeni-vinyylialkoholi-kopolymeeri (EVOH) karboksyylihapolla, esimerkiksi akryylihapolla. Tällä tavalla on valmistettu eteenikopolymeeri, jossa kaksoissidos on esterisidoksen läheisyydessä, eli samassa ketjuhaarassa. Polymeerin sivuketjun rakenne on esitetty kuvassa 1. Akseptoriryhmä, tässä tapauksessa esterisidos, ja kaksoissidos voi olla eristetty toisistaan A:lla, joka voi olla hiilivety, pituudeltaan 0-10 C-atomeja. Reaktiivisuutta voidaan siis säätää käytetyn karboksyylihapon ketjun pituuden valinnalla. Korkein reaktiivisuus ionisoivalle säteilylle saavutetaan akryylihapolla, jolloin esterisidos ja kaksoissidos ei ole eristetty A:lla. R on hiilivety- tai vetysubstituentti esimerkiksi alempi tai ylempi alkyyli, aromaatti  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ , fenyyli tai joku muu alempi tai korkeampi hiilivety.

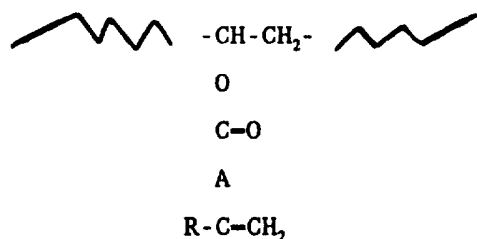
- Polymeeri valmistetaan esteröimällä eteeni-vinyylialkoholi-kopolymeriä (EVOH), jonka vinyylialkoholipitoisuus on 1-100 paino-%, tyydyttämättömällä orgaanisella hapolla esimerkiksi akryylihapolla, metakryyli-



hapolla tai allyylietikkahapolla. Esteröinti voidaan tehdä joko happamassa liuoksessa tai reaktiivisella työstöllä sulassa tilassa. Katalysaattoria voidaan käyttää nopeuttamaan reaktiota.

- 5 Silloittuvan polymeerin lähtöaine, EVOH, voidaan valmistaa eteeni-vinyylisetaatti-kopolymeeristä (EVA:sta), esimerkiksi alkaalisella hydrolyysillä sulassa tilassa. Hydrolyysissä vinyylisetaattiryhmä pilkotaan vinyylialkoholiksi ja etikkahapoksi, käyttämällä esimerkiksi natriummetoksiidia ja alkoholia. Näin valmistettu polymeeri on terpoly-
- 10 meeri, joka koostuu eteenistä, vinyylisetaatista sekä vinyylialkoholista. Lisäksi polymeerin hydrolysointiaste voidaan helposti säätää muuttamalla ekstruuderin lämpötilaa tai polymeerin viipymäaikaa. Kaksi-vaiheisella reaktiivisella työstöllä voidaan näin ollen valmistaa edullisesti hyvin silloittuvia eteeni-akrylaattipolymeerejä.

15



20

Kuva 1. Sivuketjun rakenne

- Polymeeri voidaan silloittaa säteilyllä huomattavasti paremmin kuin tyydytetyt polyeteeniakrylaatti-kopolymeerit tai eteeni-dieeni ko- ja
- 25 terpolymeerit. Silloituksen paraneminen ilmenee erityisen selvästi pienillä säteilyannoksilla, 10-30 kGy annoksilla. Silloitusaste on pääasiassa riippuvainen akrylaattisivuketjujen määrästä siten, että mitä korkeampi määrä akrylaatti-kaksoisidos-sivuketjuja sitä korkeampi silloitusaste saavutetaan. Silloitusasteen riippuvuus lisätystä akryyli-
- 30 lihappomäärästä on kuvattu liitteessä 4. Suurin osa akrylaatti-kaksoisidoksista reagoi alle 50 kGy annoksella ja yli 50 kGy säteilyannoksilla polymeeri silloittuu samalla tavalla kuin esteröimätön tuote.

- Esteröidyn polymeerin rakenteen selvittämiseen on käytetty Fourier
- 35 Transform -infrapunaspektrometria (FTIR) sekä ydinmagneettista reso-

nanssispektrometria (NMR). Lisäksi on käytetty pyyhkäisykalorimetriaa (DSC) polymeerin sulamispisteen ja kiteisyyden selvittämiseen.

5 EVOH sinänsä on erittäin vaikea silloittaa peroksiedeilla tai säteilyllä. Esteröimällä EVOH akryylihapolla keksinnön mukaisesti pystytään siis valmistamaan silloittuva EVOH. Esteröidyn polymeerin sulaindeksi riippuu EVOH:n sulaindeksistä. Sula tila esteröinti nostaa sulaindeksin n. 0-10 % riippuen lisätystä akryylihapon määrästä.

10 Keksinnön mukaista polymeeriä voi käyttää mm. seuraaviin sovellutuksiin:

- Kaapeli- tai putkisovellutukset, joissa vaaditaan korkea silloitusaste.
- 15 - Materiaalia voi myöskin käyttää kutistesovellutuksiin tai vaahdotuovien valmistukseen.
- Polymeeriä voi käyttää yhdistelmätuotteissa, jossa on joku säteilylle herkästi hajoava komponentti, esimerkiksi paperin päällystykseen. Säteilysilloituksella voi parantaa päällystytksen lämmönkestoa. Polymeerin hyvän silloittuvuuden ansiosta paperi ei hajoa säteilytettäessä.
- 20 - Polymeeriä voi käyttää värjättäviin tai maalattaviin applikaatioihin, missä polymeerin ja maalikerroksen välillä voi muodostua kemiallisia sidoksia ja näin parantaa adheesiota.
- 25

Polymerin reologiset ominaisuudet riippuvat EVOH:n valmistukseen käytetyn eteeni-vinyylisetaatti-kopolymeerin reologisista ominaisuuksista. Näin ollen voidaan EVOH:n valinnalla valmistaa eri työstömenetelmille sopivaa silloittuvaa polymeeriä.

30

Polymeri voidaan työstää tunnetuilla kestopuoveille tarkoitetuilla välineillä, kuten esimerkiksi suulakepuristus, ruiskupuristus, ahtopuristus, kalvopuhallus, ekstruusiopäällystysmenetelmillä.

35

Säteilysilloituksessa saavutettu silloitusaste on riippuvainen säteilyannoksesta sekä esteröinnin konversiosta. Peroksidisilloituksessa saa-

vutettu silloitusaste määräytyy lisätyn peroksidin määrästä, lämpötilasta, silloitusajasta sekä esteröinnin konversiosta. Polymeeriin esteröityjen akryyli-kaksoissidosten määrä, eli esteröinnin konversio on tärkein silloitukseen vaikuttava parametri.

5

### Esimerkki 1

#### Polymeerin valmistus

- 10 1. Esteröinti on tehty sulassa tilassa Brabender Plasticorder -sekoittimella. Raaka-aineena on käytetty eteeni-vinyylialkoholi-kopolymeriä (BAYER Levasint S-31), joka on esteröity stökiometrisellä määrällä metakryylihappoa. Olosuhteet oli 150°C, 50 rpm kierrosnopeus ja viipymäaika 10 minuuttia.

15

2. Meneteltiin samalla tavalla kuin kohdassa 1, mutta metakryylihapon sijasta käytettiin akryylihappoa. Lämpötila sekoituksen aikana oli 190°C, 50 rpm kierrosnopeutta käytettiin ja sekoituksen kesto oli 5 min. Polymeerin sulaindeksi oli 2,16 kg painolla mitattuna yli 30 g/10 min.

20

3. Meneteltiin samalla tavalla kuin kohdassa 1, mutta sekoitus tehtiin 180°C, 30 minuutin ajan. Polymeerin sulaindeksi oli yli 30 g/10 min.

#### Säteilysiltoitus

25

4. Kohdassa 1 valmistetusta polymeeristä, valmistettiin 0,1 mm paksu kalvo ahtopuristamalla. Puristusaika oli 5 min. lämpötila 150°C ja paine 100 bar.

- 30 5. Näytekalvot silloitettiin säteilyllä, käyttäen Energy Sciences Inc. Electrocurtain Lab-Unit elektronikiihdytintä. Näytekalvot säteilytettiin 175 keV elektroneilla 10, 30, 50 ja 100 kGy säteilyannoksilla typpi-atmosfäärissä, happipitoisuuden ollessa n. 120-150 ppm, O<sub>2</sub>.

6. Silloitusaste mitattiin ASTM D2765 -standardin mukaan paitsi, että ei käytetty antioksidanttia, ja uuttoaika oli pidennetty 24 tuntiin. Silloitusasteeksi saatiin 0, 10, 30, 50 ja 100 kGy annoksella 1 %, 37,8 %, 44,8 %, 48,9 % ja 50 %, kts. liite 1.

5

7. Meneteltiin samalla tavalla kuin kohdassa 4-6, mutta materiaalina käytettiin kohdassa 2 valmistettua materiaalia. Silloitusasteeksi saatiin 0, 10, 30, 50, 100 kGy:n säteilyannoksella silloitusasteeksi 1,1 %, 60,6 %, 66,3 %; 72,8 % ja 74,1 %, kts liite 1.

10

8. Meneteltiin samalla tavalla kuin kohdassa 4-6, mutta raaka-aineena käytettiin esimerkissä 1, kohdassa 3 valmistettua polymeeriä. Silloitusasteeksi mitattiin 0, 10, 30, 30 ja 100 kGy:n säteilyannoksilla 0,8 %, 85,5 %, 89,9 %, 91,3 % ja 93,0 %, kts. liite 1.

15

#### Peroksidi-silloitus

7. Peroksidi-silloitus tehtiin Brabenderilla käyttäen 1 % dikumyyli-peroksidia. Olosuhteet oli 180°C, 50 rpm ja 5 minuuttia. Silloitukseen käytettiin esimerkissä 1, kohdassa 2 valmistettua polymeeriä, jolloin silloitusasteeksi saatiin 61,8 %. Samalla tavalla silloitetun esteröimättömän Levasint S-31 EVOH:n silloitusasteeksi saatiin vain 1,2 %.

20

#### Esimerkki 2

25

#### Polymerin valmistus

1. Esteröinti tehtiin tolueeniliuoksessa happamissa olosuhteissa käyttäen lähtöaineena BAYER Levasint S-31 eteeni-vinyylialkoholi-kopolymeeriä (EVOH), jossa on 16 paino-% vinyylialkoholia. Reaktorina käytettiin 30 1 litran lasiastiaa, johon lisättiin 500 ml tolueenia 20 g EVOH:ta ja stökiometrinen määrä metakryylihappoa sekä happomäärästä 1 % hydrokinonia. Esteröinti tehtiin kiehuvaassa tolueeniliuoksessa, käyttäen 1,5 paino-% Amberlyst 15 geeliä, tai 0,5 mooli-% tetrabutyyliititanaattia katalysaattorina. Reaktori on varustettu sekoittimella sekä palautus- 35 jäähdyttimellä. Reaktio oli 2,5 tuntia. Polymeri separoitiin liuokses-

ta haihduttamalla tolueeni ensin vetokaapissa 12 h, sekä myöhemmin vakuumilämpökaapissa 70°C.

## 5 Silloitus

2. Kohdassa 1 valmistetusta polymeeristä, valmistettiin kalvo ja silloitettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1, kohdassa 4-6. Silloitusasteeksi saatiin 52,6 % 10 kGy:n, 64,2 % 30 kGy:n, 72 % 100 kGy:n säteilyannoksella, kts. liite 2.

### Esimerkki 3

#### Polymeerin valmistus

15

1. Eteeni-vinyylialkoholi-kopolymeeri valmistettiin sulatilahydrolyysillä eteeni-vinyyliasetaatti-kopolymeeristä, EVA:sta. EVA laatu oli Neste Oy:n valmistama B-2018, jonka sulaindeksi 2,16 kg painolla on 2 g/10 min. ja vinyyliasetaattipitoisuus 18 %. Hydrolyysi tehtiin sulassa tilassa Werner & Pfleider ZSK 30 kaksoisruuviekstruuderilla, käyttäen 1,0 paino-% natriummetoksidia sekä 15 paino-% metanolia. Ekstruuderin olosuhteet oli: kierrosnopeus 100 rpm, lämpötilat 160-170°C, massan lämpötila oli 180-185°C, viipymäaika n. 5 min. ja tuotto 2 kg per tunti. Lopputuotteen sulaindeksi oli 1,8 g/10 min. ja koostumus:

25

- 4 paino-% vinyylialkoholia
- 8 paino-% vinyyliasetaattia
- 88 paino-% eteeniä.

#### 30 Esteröinti

2. Esteröinti on tehty sulassa tilassa Brabenderilla käyttäen kohdassa 1, valmistettua polymeeriä sekä stökiometrinen määrä metyyliakryylihappoa. Olosuhteet oli 150°C, 50 rpm kierrosnopeus ja 19 minuuttia.

35 Polymeerin sulaindeksi 2,16 kg painolla oli 1,4 g/10 min.

3. Meneteltiin samalla tavalla kuin kohdassa 2, mutta katalyyttinä käytettiin 0,5 mooli-% tetrabutyyliititanaattia. Polymeerin sulaindeksi 21,6 kg painolla oli 5,9 g/10 min.

- 5 4. Meneteltiin samalla tavalla kuin kohdassa 2, mutta esteröinti tehtiin 180°C 10 minuutin ajan ja metyyliakryylihapon sijasta käytettiin akryylihappoa.

#### Silloitus

10

5. Raaka-aineena käytettiin kohdassa 2, valmistettua polymeeriä, muuten meneteltiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1, kohdassa 3-5. Tässä tapauksessa saatiin 0, 10, 30, 50, 100 kGy säteilyannoksella silloitusasteeksi 1,1 %, 22,7 %, 30,3 % ja 35,8 %, kts. liite 3.

15

7. Raaka-aineena käytettiin kohdassa 4, valmistettua polymeeriä, muuten meneteltiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1, kohdassa 3-5. Tässä tapauksessa saatiin 0, 10, 30, 50, 100 kGy säteilyannoksella silloitusasteeksi 0,8 %, 44,1 %, 54,3 % ja 62,9 %, kts liite 3.

20

#### Esimerkki 4

1. Eteeni-vinyylialkoholi kopolymeeriä (Kuraray EP-E), jossa 66 mooli-% vinyylialkoholia esteröitiin n. 10 paino-% akryylihapolla. Esteröinti  
25 suoritettiin Brabender Plasticorder Ple 651 seostuslaitteistolla 180°C, 10 minuutin ajan. Sekoitukseen käytettiin 30 cm<sup>3</sup> sekoituspäättä, johon lisättiin 27 g Kuraray EP-E:tä ja 3 g akryylihappoa.

2. Lähtöaineesta (Kuraray EP-E:stä), sekä esteröidystä tuotteesta valmistettiin ahtopuristamalla n. 100 m paksu kalvo 190°C lämpötilassa  
30 Fontijne puristimella.

3. Ahtopuristetut kalvot säteilytettiin 0, 10, 30, 50 ja 100 kGy:n annoksilla Electrocurtain elektronikiihdyttimellä. Säteilytys tehtiin  
35 typpi-ilmakehässä, jossa on noin 150 ppm happipitoisuus. Kiihdytinjännite oli 175 kV.

4. Silloitusaste määritettiin uuttamalla näyte kiehuvaassa dimetyyli-sulfoksidissa (DMSO) 4 tunnin ajan.

- 5 5. Kuraray EP-E:n ja 10 % akryylihapolla esteröidyn Kuraray EP-E:n silloitusasteet ovat esitetty litteessä.

Esimerkki 5

- 10 1. Eteeni-vinyylialkoholi kopolymeriä (Moviol 4-98), jossa 98 mooli-% vinyylialkoholia esteröitiin n. 10 paino-% akryylihapolla. Esteröinti suoritettiin Brabender Plasticorder Ple 651 seostuslaitteistolla 230°C, 5 minuutin ajan. Sekoitukseen käytettiin 30 cm<sup>3</sup> sekoituspäättä, johon lisättiin 27 g Moviol 4-98:tä ja 3 g akryylihappoa.

15

2. Esteröitynyt Moviol 4-98 silloitettiin ahtopuristamalla näyte 250°C lämpötilassa. Puristuspaine oli 150 kN ja aika 5 min. Puristetun kalvon paksuus oli n. 100 um. Vertailuksi valmistettiin lähtöaineesta Moviol 4-98 samalla tavalla kalvo.

20

4. Silloitusaste määritettiin uuttamalla näyte kiehuvaassa vedessä 3 tunnin ajan. Moviol 4-98 lähtöaineen silloitusaste oli n. 1 % ja akryylihapolla esteröidyn tuotteen noin 69 %.

- 25 3. Ahtopuristetut kalvot säteilytettiin 0, 10, 30, 50 ja 100 kGy:n annoksilla Electrocurtain elektronikiihdyttimellä. Säteilytys tehtiin typpi-ilmakehässä, jossa oli noin 150 ppm happipitoisuus. Kiihdytin-jännite oli 175 kV. Säteilytyksellä voidaan nostaa silloitusastetta noin 5 %. Suurin osa akryylikaksoissidoksista reagoi lämmön vaikutuk-  
30 sesta ahtopuristusvaiheessa.

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä silloittuvan polyeteeni-akrylaatti ko- tai terpolymerin valmistamiseksi, joka kopolymeri sisältää tyydyttämättömiä akrylaattisidoksia, t u n n e t t u siitä, että eteeni-vinyylialkoholi-kopolymeri esteröidään tyydyttämättömällä orgaanisella karboksyylihapolla sulassa tilassa.  
5
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetyn orgaanisen karboksyylihapon ketjun pituus on 1-10 hiiliatomia, edullisesti se on akryylihapo tai metakryylihapo.  
10
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeri sisältää 1-100 paino-% vinyylialkoholia ja on valmistettu hydrolysoimalla, suspensiossa, liuoksessa tai sulassa tilassa eteeni-vinyyliasetaatti-kopolymeristä.  
15
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että silloittuva polymeeri voi olla valmistettu vaihtoesteröimällä eteeni-vinyyliasetaatti-kopolymeriä ja tyydyttämätöntä orgaanista karboksyylihappoa käyttäen katalysaattoria.  
20
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukaisella menetelmällä valmistetun silloittuvan polyeteeniakrylaatti ko- tai terpolymerin käyttö tehokkaaseen silloittamiseen ionisoivalla säteilyllä tai kemiallisesti peroksideilla.  
25
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että tuotteessa käytetään 1-100 paino-% vinyylialkoholia ja se on eteeni-vinyyliasetaatti-kopolymerin hydrolysointituote.  
30



## Patentkrav

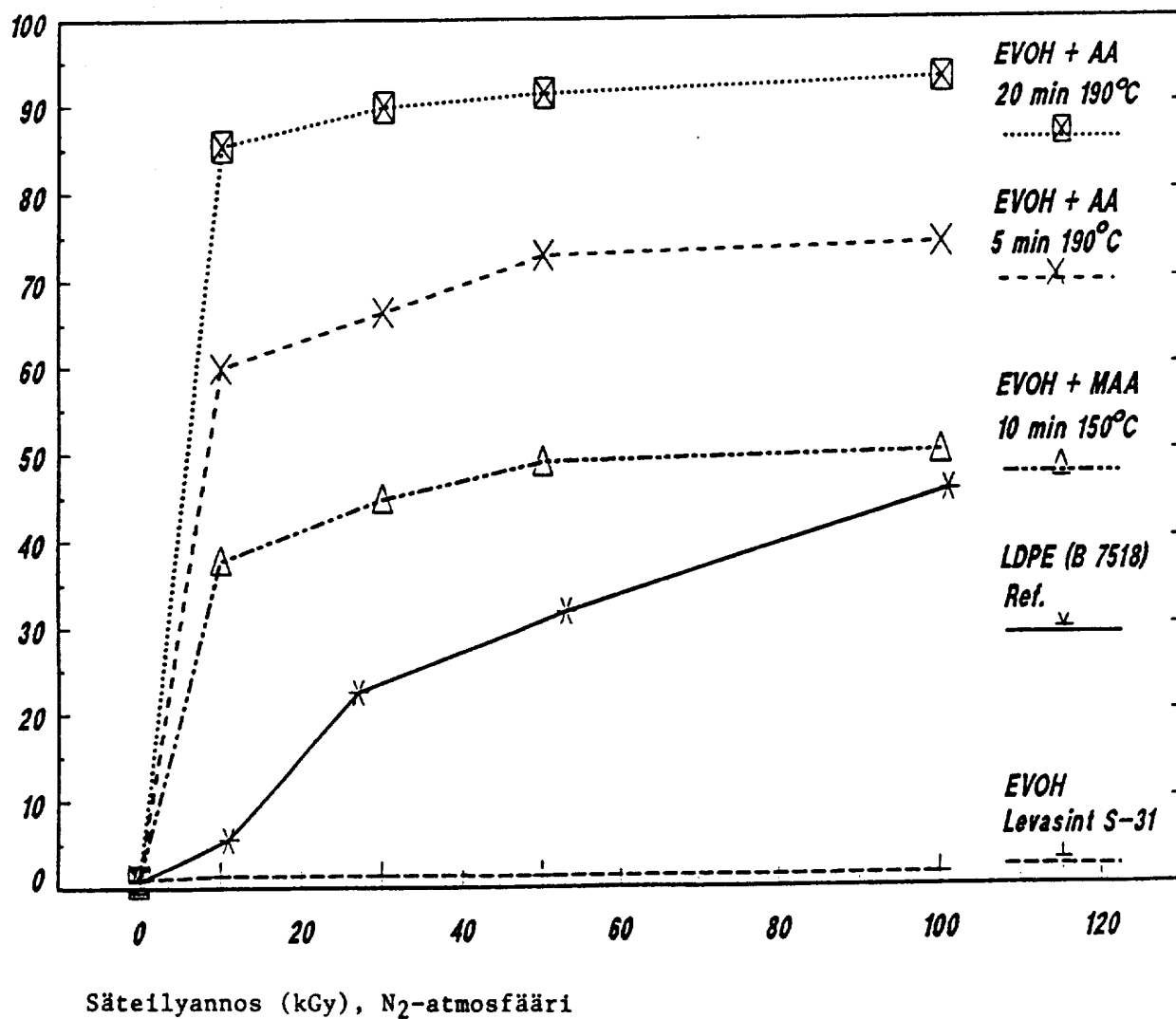
1. Förfarande för framställning av en polyeten-akrylat ko- eller ter-polymer, som kan tvärbindas, vilken kopolymer innehåller omättade akry-  
5 latbindningar, k ä n n e t e c k n a t därav, att eten-vinylalkohol-kopolymeren förestras med omättad organisk karboxylsyra i smält tillstånd.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att  
10 kedjelängden på den använda organiska karboxylsyran är 1-10 kolatomer, fördelaktigt akrylsyra eller metakrylsyra.
3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k -  
n a t därav, att polymeren innehåller 1-100 vikt-% vinylalkohol och är  
15 framställd genom hydrolysering, i suspension, i lösning eller smält tillstånd från en eten-vinylacetat-kopolymer.
4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k -  
n a t därav, att polymeren som kan tvärbindas kan vara framställd  
20 genom omestring av en eten-vinylacetat-kopolymer och en omättad organisk karboxylsyra genom användande av katalysator.
5. Användning av en produkt som framställts enligt ett förfarande enligt något av patentkraven 1-4 för effektiv tvärbindning med joniserande strålning eller kemiskt med peroxider.  
25
6. Användning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att man använder 1-100 vikt-% vinylalkohol i produkten och den är en hydrolyseringsprodukt av en eten-vinylacetat-kopolymer.

## LIIITE 1

Silloitusaste, ASTM D2765

24 h ksyleeniuutto, ei anti-oksidanttia

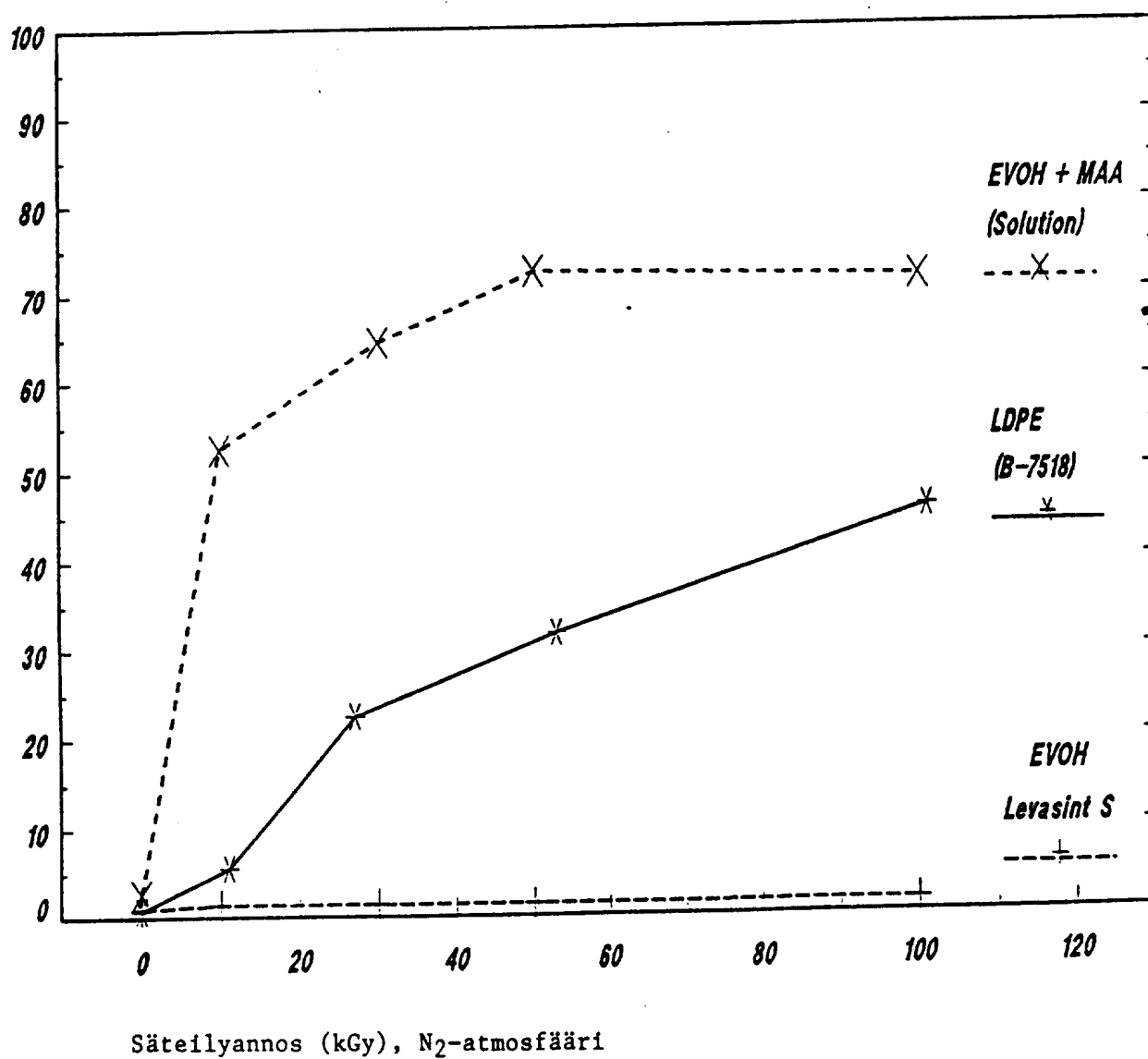
Geelisisältö (%)



Silloitusaste, ASTM D2765

24 h ksyleeniuutto, ei anti-oksidanttia

Geelisisältö (%)

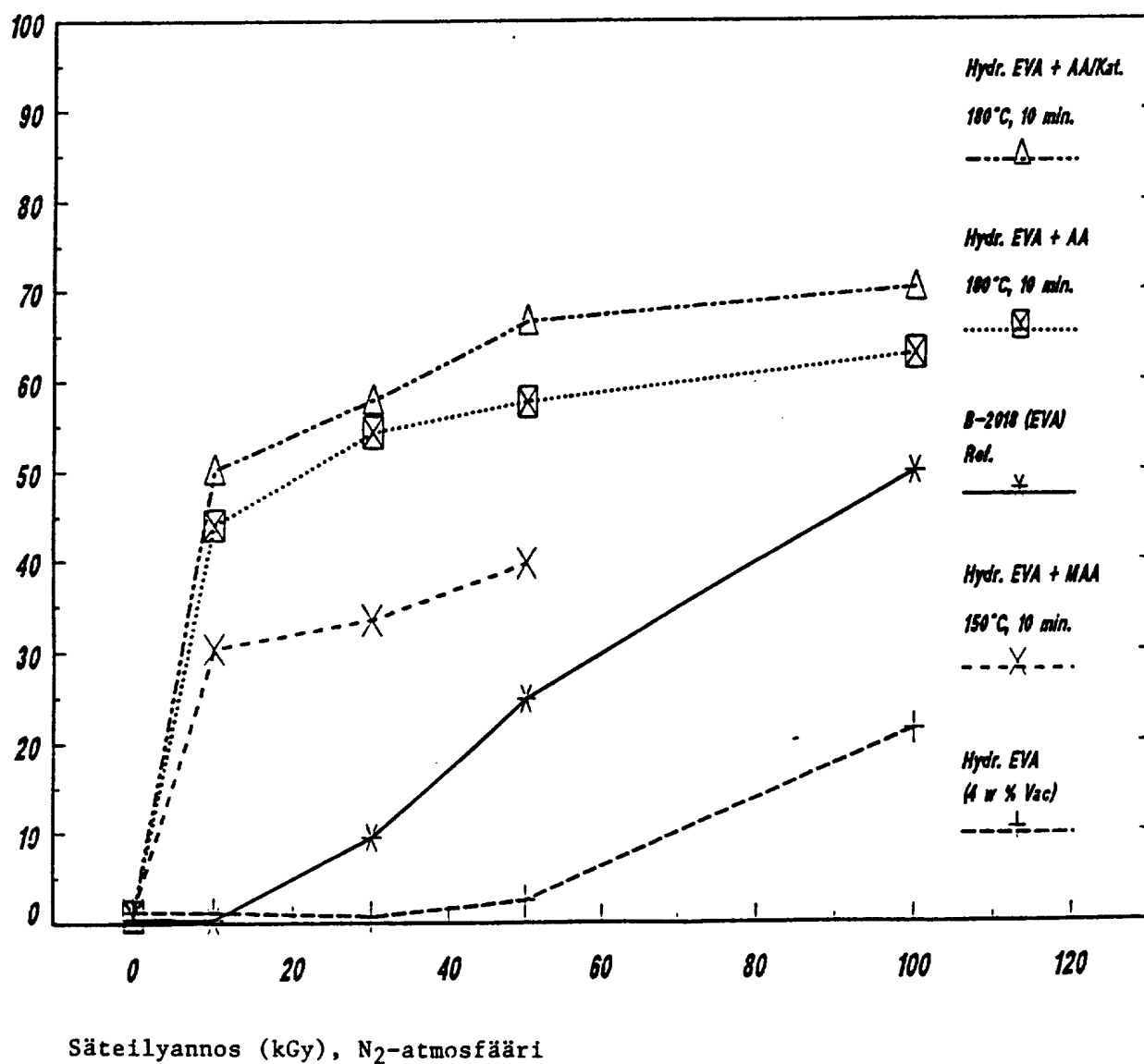


## LIITE 3

Silloitusaste, ASTM D2765

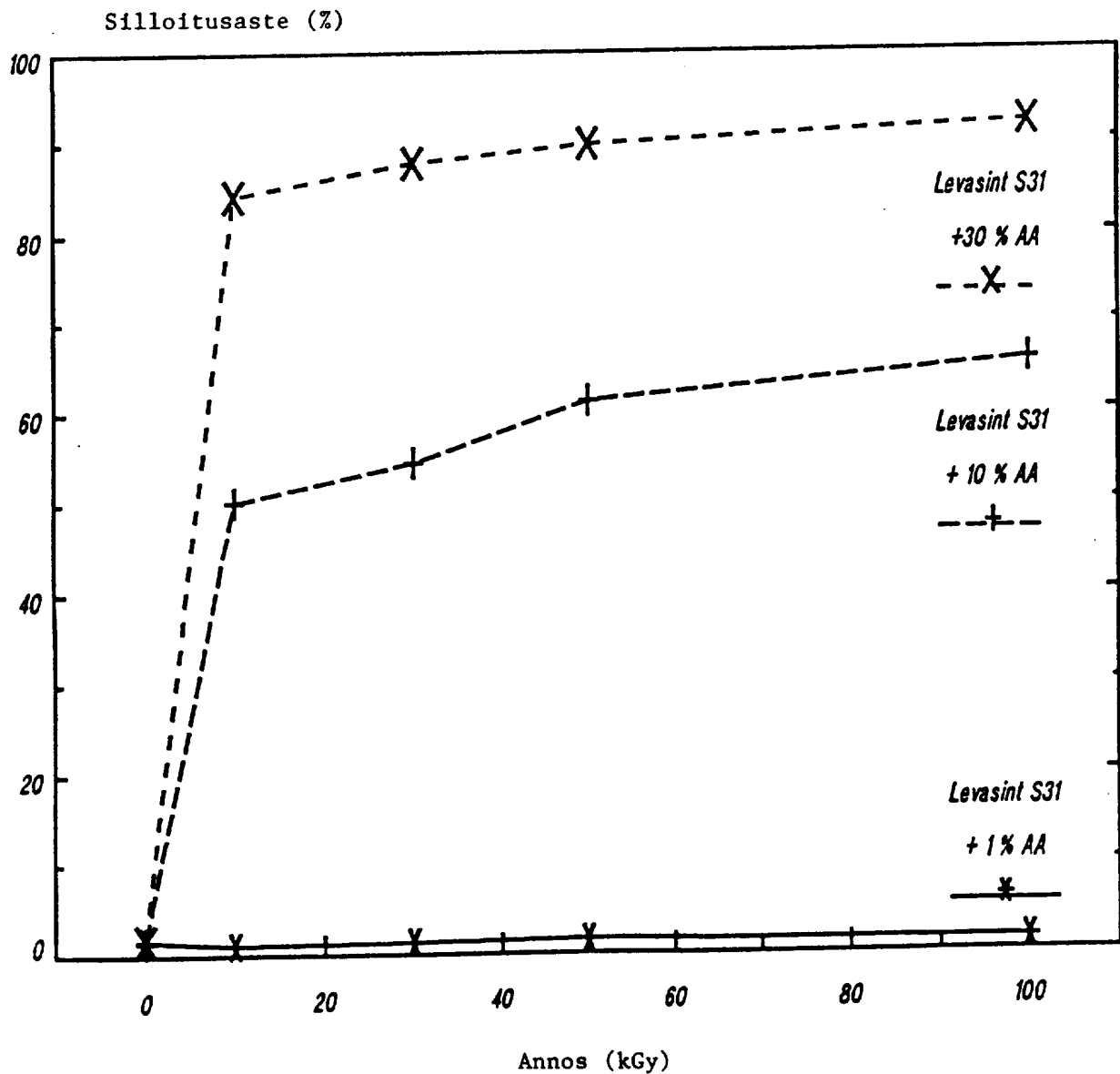
24 h ksyleenuutto, ei anti-oksidanttia

Geelisisältö (%)



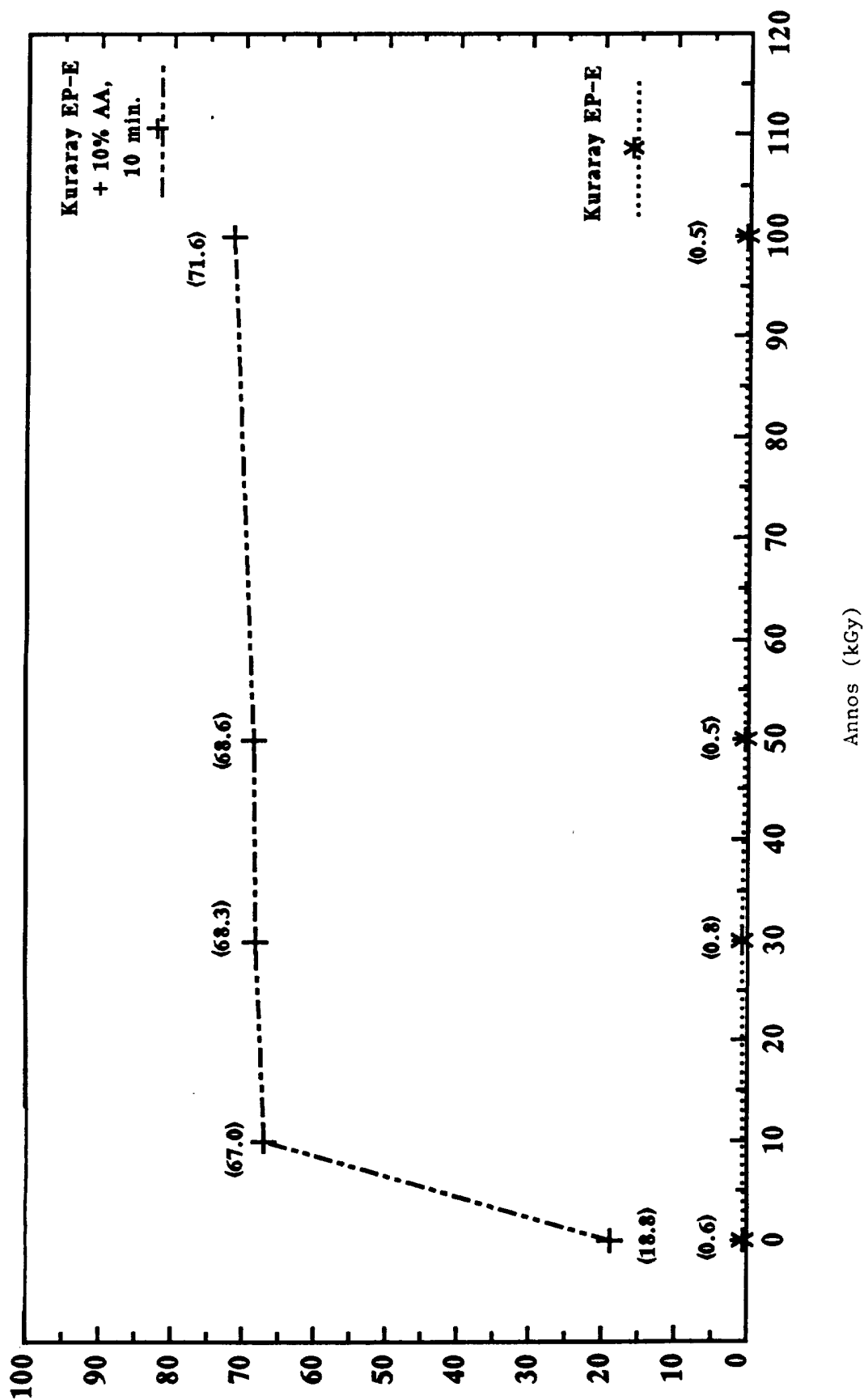
**Liite 4**

*Silloitusasteen riippuvuus lisätystä akryylihappomäärästä  
Esteröinti tehty Brabenderilla 180 C, 20 min. 50 rpm.  
Silloitus aste mitattu ASTM D2765 standardin mukaan. Uutossa  
ei käytetty antioxidanttia, lisäksi uuttoaika on pidennetty 24 tuntiin.*



85499

Silloitusaste (4 h, kiehuva DMSO)  
 Kuraray EP-E (sisältäen 66 mooli-% OH) ja Kuraray EP-E esteröitynä 10 %:lla AA  
 Geelisisältö (%)



85499

Silloitusaste (3h, kiehuva vesi)  
 Moviol 4-98 ja Moviol 4-98 esteröitynä 10 %:lla AA  
 Geelisisältö (%)

