NORGE
[NO]

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 144423

[C] (45) PATENT MEDDELT
26.AUG. 1981

(51) Int. Cl.³ C 08 J 3/24, B 29 F 3/02

(21) Patentsøknad nr. 754113

(22) Inngitt 05.12.75

(23) Løpedag 05.12.75

(41) Alment tilgjengelig fra 09.06.76

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 18.05.81

(30) Prioritet begjært 06.12.74, Storbritannia, nr. 52917/74

(54) Oppfinnelsens benevnelse

Fremgangsmåte for fremstilling av et ekstrudert, tverrbundet polymerprodukt.

(71)(73) Søker/Patenthaver

BICC LIMITED,
21 Bloomsbury Street, London, England og
ETABLISSEMENTS MAILLEFER S.A.,
CH-1024 Ecublens, Lausanne,
Sveits.

(72) Oppfinner

PETER SWARBRICK, Upton-by-Chester, Cheshire,
WILLIAM JOHN GREEN, Pinner, Middlesex, England og
CHARLES MAILLEFER, Ecublens, Lausanne, Sveits.

(74) Fullmektig

Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner

Britisk (GB) patent nr. 964428, 1234034, 1286460

144423

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av ekstruderte polymerprodukter, særlig elektriske kabler og rør. Disse polymerene er tverrbundet ved hjelp av hydrolyserbare umettede silaner. Slike produkter formes ved en fremgangsmåte som omfatter først omsetning av den polymere med nevnte hydrolyserbare, umettede silan i nærvær av en fri, radikal-danner, som f. eks. et peroksyd, hvorpå den podete polymere utsettes for fukting og en silanol-kondensasjonskatalysator. Egnede reagenser er beskrevet i britisk patent nr. 1.286.460. Det er imidlertid kjent at fremgangsmåten lar seg anvende på mange andre polymerer enn polyetylen og de modifiserte polyetylener som omtales i nevnte patent, og slike andre polymerer omfatter f. eks. klorerte polyetylener og mange forskjellige olefinkopolymerer, og ved utførelse av foreliggende oppfinnelse behøver man ikke i alle tilfeller slavisk å følge de i nevnte patent angitte reaksjonsbetingelser.

Hittil har fremstilling av ekstruderte produkter som omfatter en tverrbindingsteknikk med hydrolyserbare, umettede silaner bestått i en tre-trinns metode: først fremstilles den podete polymer, i andre trinn formes den, og i tredje trinn herdes den formede gjenstand. Vanligvis innarbeides katalysatoren i nevnte andre trinn, selv om man har foreslått at katalysatoren kunne innføres før eller under podningsreaksjonen.

Ifølge foreliggende oppfinnelse, er det tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av et ekstrudert, tverrbundet polymerprodukt, hvorved man tilblander til en polymer som kan tverrbindes med en hydrolyserbar, umettet silanforbindelse, et hydrolyserbart, umettet silan, en fri-radikal-danner og en silanol-kondensasjonskatalysator; tilblandingsstoffene blandes med polymeren, hvoretter temperaturen økes tilstrekkelig i blandingen til at silangruppene podes på polymeren, idet mengden fri-radikal-danner er tilstrekkelig liten til at den direkte tverrbinding med frie radikaler begrenses til en tverrbindingsgrad som ikke

hindrer ekstrudering av materialet, ekstruderer reaksjonsblndingen gjennom en ekstruderingsdyse til et avlangt formet produkt og tverrbinder den podete polymer i det formede produkt ved hjelp av fuktighet, og denne fremgangsmåte er kjennetegnet ved at den utføres i en enkelt operasjon ved anvendelse av kun en ekstruder ved

(1) tilførsel av polymeren og alle tilblandingsbestanddelene i de fornødne mengdeforhold til ekstruderens trakt,

(2) forblanding av tilblandings-bestanddelene med polymeren i en første sone i ekstruderens sylinder,

(3) homogenisering av blandingen ved å tvinge den over ekstruderingsskruens gjenger inn i en annen sone av sylinderen,

(4) heving av blandingens temperatur bare etter at den er homogenisert, for å tillate podning i en tredje sone, doseringssonen, i ekstruderen, og

(5) etter at podningen er ferdig i doseringssonen, ekstrudering av blandingen gjennom dysen for direkte dannelse av produktet.

En absolutt utelukkelse av fuktighet fra de materialer som innmates i ekstruderen er ikke nødvendig, men som ved vanlige ekstruderingsprosesser bør større mengder vann ikke være tilstede og i spesielle tilfeller kan en spesiell tørkeoperasjon være nødvendig. Om nødvendig kan man gjennomføre en tverrbinding ved en temperatur under den podete polymers mykningspunkt, slik at man unngår risiko for deformering.

Andre tilsetningsstoffer kan brukes, f. eks. antioksydasjonsmidler, fyllstoffer og pigmenter.

For behandling av olefin polymere er foretrukne bestanddeler vinyltrimetoksyzilan, et peroksyd som dekomponerer hurtig ved podningstemperatur og dibutyltinndilaurat, men under egnede forhold kan alle de alternative reagenser som er oppført i britisk patent nr. 1.286.460 brukes. Foretrukne peroksyder er dicumylperoksyd og 1,3-

bis(tert.butylperoksyisopropyl)-benzen ("Perkadox 14").

Polymere og i det minste en del av tilsetningsstoffene blir fortrinnsvis dosert ned i og forblandet i ekstrudertrakten. Egnet apparatur omfatter en trakt med en sentral blandeskrue og en rekke siffer-regulerte doseringsorganer; for dosering av faste stoffer er det benyttet en rotor med en rekke doseringskammere som fylles ovenfra og som tømmes i retning nedover, idet rotoren roterer med regulert hastighet og vanligvis diskontinuerlig, mens for væsker benyttes en regulerbar membran-doseringspumpe.

Om antall tilsetningsstoffer gjør det nødvendig eller om ønsket forøvrig, kan tilblandingsstoffene forblandes med den polymere eller med hverandre og innmates som en blanding, f. eks. kan peroksyd tilblandes som en konsentratblanding eller som et belegg på partikler av polymer eller fyllstoff, kondensasjonskatalysatoren kan vanligvis oppløses i det flytende silan og doseres som oppløsning, og enkelte fyllstoffer som er vanskelig å dispergere, særlig elektrisk ledende kjønrøk, kan med fordel fordispergeres i den polymere eller en del av den. Forutsatt at tilfredsstillende blanding kan oppnås, kan det være gunstig ikke å tilføre visse bestanddeler, særlig væsker, fra toppen av ekstrudertrakten, men å innsprøyte den i bunnen av trakten eller direkte i ekstruderhalsen. Dette gjelder særlig stoffer som utvikler ubehagelig lukt og/eller gjør at stoffene kleber til traktutstyret, særlig mange av silanene.

Ekstruderen selv har en enkelt sylinder, hvori minst en skrue løper fra den ene ende til den andre i sylinderen, vanligvis benyttes bare en skrue, men denne kan omfatte partier med forskjellig profil, eventuelt med midt-partier uten skruevinger (f. eks. i totrinns ekstrudere med luftning), og bruk av inngripende skruer over en del av eller hele skruelengden. På den annen side vil bruk av to eller flere skruer i serier ligge utenfor oppfinnelsens ramme, selv om de virker i sammenhengende

sylindere, bortsett fra i slike tilfeller hvor skruene roterer i samme sylinder og er direkte mekanisk forbundet, stivt eller på annen måte, med hverandre. Ekstruderen vil vanligvis trenge en forblandingssone, en homogeniseringssone og en doseringssone. Fortrinnsvis er homogeniseringssonen av den type som er beskrevet i britisk patent nr. 964.428, hvor materialet som ekstruderes tvinges over ekstruderskruens vinge fra et konvergerende spor til et annet spor som ikke forøvrig står i forbindelse med nevnte konvergerende spor, idet en fordel med denne anordning er at man hindrer medriving av partikkelmateriale som ennå ikke er tiltrekkelig mykgjort. Når de omtalte tre soner er anordnet, vil podningsreaksjonen vanligvis finne sted i doseringssonen.

Fra ekstruderens doseringssone går den homogeniserte og podete blanding til ekstruderdysen som vanligvis vil være montert i ekstruderhusets krysshode. Det ferdige produkt kan tverrbindes ved behandling med vann eller fuktig atmosfære ved egnet temperatur, som ved den kjente tre-trinns silanpodningsteknikk.

Ved foreliggende fremgangsmåte unngår man behovet for to høytemperatur-behandlingstrinn og for lagring av fuktighetsfølsomme mellomprodukter i form av podningspolymere, mens man beholder fordelen ved silan-podningen, som består i at det ekstruderte produkt kan granskes med hensyn på dimensjonsnøyaktighet i løpet av meget kort tid, sammenlignet med vulkaniserende eller tverrbindende kjemiske metoder som omfatter høytemperaturbehandling av det ekstruderte produkt under trykk for å gjennomføre tverrbindingen. I tillegg har man funnet at det kan oppnås høyere tverrbindingsgrad enn ved vanlig tre-trinns kryssbinding ved hydrolyserbare umettede silaner, dette kan muligens skyldes utelatelse av upodet polymer som vanligvis brukes til forblanding av katalysatoren.

I de nedenstående eksempler, hvor det er angitt fysikalske egenskaper for de ekstruderte materialer,

er disse basert på målinger ved typiske forsøk, de oppnådde resultater varierer betraktelig med den detaljerte konstruksjon av ekstruderingsskruen.

Eksempel 1

Polyetylen med egenvekt 0,918 og smelteindeks lik 2 ("Alkathene nr. WJG 47 ICI) ble påfylt på blandetrakten i en ekstruderingsmaskin sammen med følgende utmålte mengder av tilsetningsstoffer (uttrykt som vektdeler pr. 100 deler polyetylen (dph)):

	dph
Kjønrøk MB	2,5
Dicumylperoksyd (tilsatt som "Perkadox BC40" som er 40% aktivt peroksyd, beregnet på basis av virkelig peroksydinnhold)	0,1
Vinyltrimetoksysilan (VTMOS)	1,5
Polymerisert trimetyl dihydrokinolin ("Flectol H")	0,5
Dibutyltinndilaurat (DBDTL)	0,05

Ekstruderingsskruen hadde et forhold totallengde: diameter lik ca. 30:1 og dannet en matesone med lengde ca. 8 diametre, hvor kanaltverrsnittet langsomt minsket, fulgt av en homogeniseringssone av den type som er beskrevet i britisk patent nr. 964.428, med tverrmål ca. 6 diametre, hvorfra etter en start-ekspansjon, polymermaterialet tvinges over skruevingen fra en sterkt konisk blindkanal inn i en meget svakt konisk kanal. Denne følges av en svakt konvergerende sone med tverrmål ca. 6 diametre og endelig en doseringssone med jevnt tverrsnitt

som opptar minst 10 diametre av skruelengden.

Ekstrudersylinderen ble holdt ved en temperatur på 130°C opp til og inklusuve homogeniseringssonene og en del av nenvte følgende svakt avsmalende sone, og ved 230°C over resten av lengden, inklusive et krysshode, hvormed det ekstruderte materiale ble påført på en tråd. For å sikre en god nedtrekking var det nødvendig med høyere vakuum ved krysshodet enn ellers, for ekstrudering av vanlig termoplastisk polyetylen.

Den dannede isolasjon hadde følgende typiske egenskaper etter herding i 16 timer i vann ved 90°C:

Gel-innhold	77%
Strekkfasthet	13 MN/m^2
Bruddforlengelse	270%
Varmeherding ved 150°C og 0,2 MN/m^2:	
utvidelse	35%
herdekrymping	-5%

Eksempel 2

Dette var som eksempel 1 bortsett fra at peroksydet ble tilsatt i en 98% aktiv form og innholdet ble redusert til 0,08 dph. Typiske egenskaper for isolasjonsproduktet var:

Gel-innhold	71%
Strekkfasthet	12 NM/m^2
Bruddforlengelse	350%
Varmeherding ved 150°C og 0,2 MN/m^2:	
forlengelse	110%
herdeforlengelse	+ 5%

Eksempel 3-7

Eksempel 3 var som eksempel 1 bortsett fra at peroksydet og kjønrøk-tilsetningen ble forblandet med en liten mengde ekstra polyetylen.

Eksemplene 4-7 var som eksempel 3 bortsett fra at DBTDL ble erstattet med samme vekt av en annen katalysator som følger: eksempel 4 -dibutyltinndimaleat, eksempel 5- "Stanclere T86", eksempel 6 - "Stanclere T 186", og eksempel 7 - "Advastab T 36".

Typiske egenskaper for det fremstilte isolasjonsmateriale var følgende:

Eksempel	3	4	5	6	7	
Gel-innhold	73	70	70	68	69	%
Strekkfasthet	16	15	17	14	15	MN/m^2
Bruddforlengelse	380	530	580	380	440	%
Varmeherding ved 150°C og 0,2 MN/m^2:						
Forlengelse	60	70	95	70	85	%
Herdebevegelse	0	0	0	0	0	%

Eksempel 8

Man gjentok eksempel 3 bortsett fra at innholdet VTMOS ble redusert til 1 dph.

Typiske egenskaper for isolasjonsproduktet var som følger:

Gel-innhold	65%
Strekkfasthet	15 MN/m^2
Bruddforlengelse	530%
Varmeherding:	
Forlengelse	110%
Herdekrympning	-5%

Eksempel 10-12

Disse var som i eksempel 1 bortsett fra at innholdet VTMOS ble øket til 2,0 dph i eksempel 10 og 12, og sotsvart ble utelatt i eksempel 12, og innholdet VTMOS

ble øket til 2,5 dph i eksempel 11, og peroksydet i eksempel 12 ble tilsatt som en 96% aktiv form ("Perkadox SB").

Typiske egenskaper for det fremstilte isolasjonsprodukt:

Eksempel	10	11	12	
Gel-innhold	81	79	78	%
Strekkfasthet	16	14	14	MN/m^2
Bruddforlengelse	350	260	300	%
Varmeherding ved 150°C og 0,2 MN/m^2:				
Forlengelse	55	25	35	%
Herdekrympning	0	-5	-2,5	%

Eksempel 13-14

Disse var som eksempel 12 bortsett fra at i) peroksyd-innholdet ble øket til 0,15 dph og 0,265 dph, respektivt og ii) ekstrudatet ble produsert i rørform og iii) herdet i 6 timer i kokende vann. Typiske egenskaper for det ekstruderte polymere var som følger:

Eksempel	13	14	
Gel-innhold	83	83	%
"Vicat"-inntrengningsdybde 140°C	0,54	0,33	mm
Strekkfasthet	12,6	12,5	MN/m^2
Bruddforlengelse	280	245	%
Varmeherding ved 138°C og 0,2 MN/m^2:			
Forlengelse	40	32	%
Herdekrymping	0	0	%

Bemerk: Den angitte "Vicat"-prøve er forskjellig fra British Standard. En last på 100 g ble påsatt på en sirkulær flat inntrengningsskive med overflate lik 2 mm^2, og inntrengningsdybden målt etter 10 minutter ved 140°C.

Eksempel 15

Dette var som i eksempel 14 bortsett fra at polyetylenet var av typen "Alkathene XNM 68", med spesifikk vekt lik 0,924 og smelteindeks lik 8. Typiske egenskaper for det ekstruderte plastmaterialet var som følger:

Gel-innhold	79%
"Vicat"-inntrengning ved 140°C	0,56 mm
Flytegrense	11 MN/m^2
Strekkfasthet	14 MN/m^2
Bruddforlengelse	265%
Varmeherding ved 138°C og 0,2 MN/m^2:	
Forlengelse	39%
Herdekrympning	0

Eksempel 16

Dette var som i eksempel 15, bortsett fra at polyetylenet var av typen "PN 220". Denne polymer markedsføres inneholdende kjønrøk og blandingens egenvekt er lik 0,930 (som ikke må forveksles med egenvekten for den rene polymer), og smelteindeks lik 0,12. Typiske egenskaper for den ekstruderte plast var som følger:

Gel-innhold	79%
"Vicat"-inntrengning ved 140°C	0,45 mm
Flytegrense	0,6 MN/m^2
Strekkfasthet	15 MN/m^2
Bruddforlengelse	340%

Varmeherding ved 138°C og 0,2 MN/m^2:

Forlengelse	41%
Herdebevegelse	2,5%

Eksempel 17-18

Eksempel 17 var som eksempel 16 bortsett fra at innholdet av peroksyd bleredusert til 0,15 dph. Eksempel 18 var som eksempel 17 bortsett fra at innholdet av peroksyd, silan og katalysator ble redusert til halvparten. Typiske egenskaper for det ekstruderte polymermateriale var:

Eksempel	17	18	
Gel-innhold	74	62	%
"Vicat"-inntregning 140°C	1,1	1,7	mm
Flytegrense	9	10	MN/m^2
Strekkfasthet	16	18	MN/m^2
Bruddforlengelse	440	510	%
Varmeherding ved 138°C og 0,2 MN/m^2:			
Forlengelse	63	70	%
Herdebevegelse	2,5	2,5	%

Eksempel 19

Dette var som eksempel 16 bortsett fra at dicumylperoksyd ble erstattet med 0,25 dph 1,3 (tert.butyl-peroksydisoprolyl)benzen i form av "Perkadox 14/96" med aktivitet ca. 96%, og at isolasjonen ble herdet i 6 timer i vann ved 100°C. Typiske egenskaper for det ekstruderte materiale var:

Strekkfasthet	13.6 MN/m^2
Bruddforlengelse	215 %
Gel-innhold	84 %

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for fremstilling av et ekstrudert, tverrbundet polymerprodukt, hvorved man tilblander til en polymer som kan tverrbindes med en hydrolyserbar, umettet silanforbindelse, et hydrolyserbart, umettet silan, en fri-radikal-danner og en silanol-kondensasjonskatalysator; tilblandingsstoffene blandes med polymeren, hvoretter temperaturen økes tilstrekkelig i blandingen til at silangruppene podes på polymeren, idet mengden fri-radikal-danner er tilstrekkelig liten til at den direkte tverrbinding med frie radikaler begrenses til en tverrbindingsgrad som ikke hindrer ekstrudering av materialet, ekstruderer reaksjonsblandingen gjennom en ekstruderingsdyse til et avlangt formet produkt og tverrbinder den podete polymer i det formede produkt ved hjelp av fuktighet, k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangmåten utføres i en enkelt operasjon ved anvendelse av kun en ekstruder ved

(1) tilførsel av polymeren og alle tilblandingsbestanddelene i de fornødne mengdeforhold til ekstruderens trakt,

(2) forblanding av tilblandings-bestanddelene med polymeren i en første sone i ekstruderens sylinder,

(3) homogenisering av blandingen ved å tvinge den over ekstruderingsskruens gjenger inn i en annen sone av sylinderen,

(4) heving av blandingens temperatur bare etter at den er homogenisert, for å tillate podning i en tredje sone, doseringssonen, i ekstruderen, og

(5) etter at podningen er ferdig i doseringssonen, ekstrudering av blandingen gjennom dysen for direkte dannelse av produktet.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeren og tilblandingsbestanddelene doseres i og forblandes i ekstrudertrakten.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at kondensasjonskatalysatoren

tilblandes som en oppløsning i flytende silan.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 3, k a r a k - t e r i s e r t v e d at en eller flere væskeformede tilblandingsstoffer innmates gjennom en doseringspumpe i bunnen av ekstrudertrakten.