



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **174813**

(13) B

(51) Int Cl<sup>5</sup> C 08 L 23/08

### Styret for det industrielle rettsvern

---

(21) Søknadsnr	860651	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	21.02.86	(85) Videreføringssdag	
(24) Løpedag	21.02.86	(30) Prioritet	25.02.85, JP, 36004/85
(41) Alm. tilgj.	26.08.86		
(44) Utlegningsdato	05.04.94		

(71) Patentsøker Mitsubishi Petrochemical Co Ltd, 5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, JP  
(72) Oppfinner Iwao Ishino, Yokkaichi-shi, Mie, JP  
Akihiko Ohno, Yokkaichi-shi, Mie, JP  
Tsutomu Isaka, Yokkaichi-shi, Mie, JP  
(74) Fullmektig Audun Kristensen, J.K. Thorsens Patenbureau AS, Oslo

---

(54) **Benevnelse** Ekstruderbar silanfornettbar etylenkopolymerblanding

(56) **Anførte publikasjoner** EP A 7765, US 4043953, US 4297310, US 4446283

(57) **Sammendrag** En silanfornettbar kopolymerblanding omfattende:

- (A) 100 vektdeler av en kopolymer fremstilt ved radikalpolymerisering av en polymeriserbar monomerblanding bestående hovedsakelig av etylen og en etylenumettet silanforbindelse med en hydrolyserbar organisk gruppe under et høyt trykk, og inneholdende silanforbindelsen i en mengde på 0,1 til 5 vekt%,
- (B) fra 0,001 til 10 vektdeler av en silanolkondensasjonskatalysator, og
- (C) fra 0,01 til 5 vektdeler av en silanforbindelse med en hydrolyserbar organisk gruppe.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en ekstruderbar silanfornettbar kopolymerblanding som kan gi ekstrudater med forbedret utseende uten å nedsette fornettingstakten ved det initiale trinn ved fornetting av en fornettbar etylenkopolymer og som kan anvendes ved forskjellige forme- og støpeprosesser.

En fremgangsmåte for fornetting av et støpt produkt av en etylenkopolymer som er podemodifisert med en umettet silanforbindelse, under anvendelse av vann, er beskrevet for eksempel i japansk patentpublikasjon 1711/73. Denne fornettingsmetode er fordelaktig fremfor andre metoder, for eksempel fornetting under anvendelse av organiske peroksyder eller bestråling, ved at utstyret er enkelt, begrensningene med hensyn til formeetingelsene er små, og gjennomføringen er enkel.

For eksempel ved fremstilling av fornettede elektriske ledninger er det formbare temperaturområde ved fornettingsmetoden under anvendelse av organiske peroksyder fra 120 til 140°C, mens det ved silanfornettingsmetoden er mulig å forme ved fornettemperaturen for en ufornett etylenpolymer, dvs. ved høye temperaturer.

Silanfornettingsmetoden, som er industrielt fordelaktig, anvendes således på forskjellige områder, for eksempel for fremstilling av elektriske ledninger, ledninger, rør, filmer, ark, hule formlegemer og oppskummede formlegemer.

En etylenkopolymer oppnådd ved radikalpolymerisering av etylen og en umettet silanforbindelse er økonomisk fordelaktig og anvendes for eksempel som beskrevet i henhold til japansk patentsøknad (OPI) 9611/80 (betegnelsen "OPI" anvendes heri for "publisert japansk patentsøknad").

Ved forming og fornetting ved hjelp av silanfornetting under

anvendelse av etylenkopolymer foregår imidlertid kondensasjonsreaksjoner ved det initiale trinn i en ekstruderer under ekstruderingsforming og det vil gjerne bli ujevnheter på overflaten av et formlegeme. Dette er en ytterst stor mangel som nedsetter den kommersielle verdi av produktet og det har vært et sterkt behov for forbedring.

Som et resultat av forskjellige undersøkelser for å overvinne de problemer som man har hatt ved tidligere kjent teknikk, er det funnet at problemene kan overvinnes uten å nedsette takten for fornettingen i sitt initiale trinn hvis en spesifikk mengde av en silanforbindelse med en organisk gruppe som er hydrolyserbar under ekstruderingen tilsettes til en silanfornettbar etylenkopolymer hvortil en silanolkondensasjonskatalysator er blitt tilsatt. Den foreliggende oppfinnelse er basert på denne erkjennelse.

Det er følgelig et formål for den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en ekstruderbar silanfornettbar kopolymerblanding omfattende:

- (A) 100 vektdeler av en kopolymer fremstilt ved radikalpolymerisering av en polymeriserbar monomerblanding hovedsakelig bestående av etylen og en etylenumettet silanforbindelse med en hydrolyserbar organisk gruppe i nærvær av en radikalpolymerisasjonsinitiator og et kjedeoverføringsmiddel under et høyt trykk, og inneholdende silanforbindelsen i en mengde på fra 0,1 til 5 vekt%,
- (B) fra 0,001 til 10 vektdeler av en silanolkondensasjonskatalysator, kjennetegnet ved at den dessuten omfatter
- (C) fra 0,01 til 5 vektdeler av en silanforbindelse med en organisk gruppe som er hydrolyserbar under ekstrudering, valgt fra mettede eller umettede silaner.

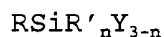
#### **Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen**

Etylenkopolymeren anvendt som komponent (A) i blandingen i

samsvar med den foreliggende oppfinnelse er en kopolymer hovedsakelig bestående av etylen og en etylenumettet silanforbindelse med en hydrolyserbar organisk gruppe.

Betegnelsen "hovedsakelig bestående av" anvendt heri betyr at etylenkopolymeren kan inneholde opptil 30 vekt% av andre kopolymeriserbare monomerer enn etylen og den etylenumettede silanforbindelse med en hydrolyserbar organisk gruppe. Eksempler på slike eventuelle monomerer inkluderer  $\alpha$ -olefiner som propylen, heksan-1 og 4-metylpenten-1, videre vinyl-estere som vinylacetat og vinylbutyrat, umettede organiske syrederivater som metylakrylat og metylmetakrylat, umettede aromatiske monomerer som styren og  $\alpha$ -metylstyren, og vinyl-eterer som for eksempel vinylmetyleter og vinylfenyleter. Disse eventuelle monomerer kan være tilstede i etylenkopolymeren i en hvilken som helst form, for eksempel pødeform, en tilfeldig form eller en blokkform.

Den etylenumettede silanforbindelse som kan anvendes er valgt fra forskjellige forbindelser med en etylenumettet binding som kan kopolymerisere med etylen, og en hydrolyserbar silangruppe. Disse forbindelser er representert ved formelen:



hvor R er en etylenumettet hydrokarbyl- eller hydrokarbyl-oksigruppe, R' er en alifatisk mettet hydrokarbylgruppe, Y er like eller forskjellige hydrolyserbare organiske grupper, og n er 0, 1 eller 2.

Eksempler på umettede silanforbindelser er forbindelser med den ovenfor beskrevne formel hvori R er vinyl, allyl, isopropenyl, butenyl, cykloheksenyl eller  $\gamma$ -metakryloksypropyl, Y er metoksy, etoksy, formyloksy, acetoksy, propion-

oksy, alkyl eller arylamino, og R' er metyl, etyl, propyl, dekyl eller fenyl.

De spesielt foretrukne umettede silanforbindelser er forbindelser representert ved den følgende formel, og  $\gamma$ -metakryloksypropyltrimetoksysilan:



hvori A er en hydrokarbylgruppe med 1 til 8, og foretrukket 1 til 4, karbonatomer.

De mest foretrukne umettede silanforbindelser er vinyltrimetoksysilan, vinyltrietoksysilan og  $\gamma$ -metakryloksypropyltrimetoksysilan.

Etylen og den umettede silanforbindelse kopolymeriseres under hvilke som helst betingelser slik at kopolymerisering av de to monomerer inntreffer. Mer spesifikt kopolymeriseres disse monomerer under et trykk på 500 til 4.000 kg/cm<sup>2</sup>, foretrukket 1.000 til 4.000 kg/cm<sup>2</sup>, og ved en temperatur på fra 100 til 400°C, foretrukket 150 til 350°C, i nærvær av en radikalpolymerisasjonsinitiator, eventuelt sammen med opp til omtrent 30 vekt% av en komonomer og et kjedeoverføringsmiddel. De to monomerer bringes i kontakt med hverandre samtidig eller trinnvis i en reaktor av beholder- eller rørtypen, foretrukket i en reaktor av beholder typen.

Ved kopolymeriseringen av etylen og den umettede silanforbindelse kan det anvendes hvilke som helst radikalpolymerisasjonsinitiatorer, komonomerer og kjedeoverføringsmidler som konvensjonelt anvendes ved homopolymerisering av etylen eller kopolymerisering av etylen med andre monomerer.

Eksempler på radikalpolymerisasjonsinitiatorer inkluderer (a) organiske peroksyder som lauroylperoksyd, dipropionylperoksyd, benzoylperoksyd, di-t-butylperoksyd, t-butyl-

hydroperoksyd, og t-butylperoksyisobutytrat, videre (b) molekylært oksygen, og (c) azo-forbindelser som for eksempel azo-bisisobutyronitril og azo-isobutylvaleronitril.

Eksempler på de eventuelle komonomerer er de samme som de ovenfor beskrevne kopolymeriserbare monomerer.

Eksempler på kjedeoverføringsmidler inkluderer (a) parafinhydrokarboner som metan, etan, propan, butan og pentan, videre (b)  $\alpha$ -olefiner som propylen, buten-1 og heksen-1, (c) aldehyder som formaldehyd, acetaldehyd og n-butylaldehyd, (d) ketoner som aceton, metyletylketon og cykloheksanon, (e) aromatiske hydrokarboner, og (f) klorerte hydrokarboner.

Den kopolymer som anvendes i blandinger i samsvar med oppfinnelsen inneholder 0,1 til 5 vekt%, foretrukket 0,3 til 3 vekt%, og mest foretrukket 0,5 til 2 vekt%, av den umettede silanforbindelsesenheter.

Jo høyere innholdet av den umettede silanforbindelse er i kopolymeren, desto større er den mekaniske styrke og varmemotstanden i det silanforfornettede produkt derav. Hvis imidlertid innholdet av slik umettet silanforbindelse er for høyt, reduseres strekkforlengelsen og varmeforseglbarheten av det forfornettede produkt. På bakgrunn av dette er innholdet av umettet silanforbindelse i kopolymeren begrenset til området 0,1 til 5 vekt%. Denne kopolymer kan blandes med andre olefinpolymerer, og også i dette tilfellet er innholdet av umettet silanforbindelse i blandingen begrenset til området 0,1 til 5 vekt%.

Den silanolkondensasjonskatalysator som anvendes som komponent (B) i blandingen i samsvar med oppfinnelsen velges generelt fra de forbindelser som konvensjonelt kan anvendes

som en katalysator for akselerasjon av dehydratiseringskondensasjon mellom silanolgrupper.

Eksempler på silanolkondensasjonskatalysatorer er karboksylsyresalter av metaller som tinn, sink, jern, bly og kobolt, organiske baser, uorganiske syrer og organiske syrer.

Representative eksempler på silanolkondensasjonskatalysatorer er (1) karboksylsyrer av metaller som dibutyltinn-dilaurat, dibutyltinndiacetat, dibutyltinndioctoat, stannacetat, stannokaprylat, blynaftenat, blykaprylat og koboltnaftenat, videre (2) organiske baser som etylamin, dibutylamin, heksylamin og pyridin, (3) uorganiske syrer som svovelsyre og saltsyre, og (4) organiske syrer som toluensulfonsyre, eddiksyre, stearinsyre og maleinsyre.

Silanolkondensasjonskatalysatoren anvendes i en mengde på 0,001 til 10 deler, foretrukket 0,01 til 5 deler, og mest foretrukket 0,01 til 3 deler på vektbasis pr. 100 deler av etylenkopolymeren som komponent (A). Hvis mengden av silanolkondensasjonskatalysator er mindre enn 0,001 vektdel pr. 100 vektdeler komponent (A) foregår ikke fornettingsreaksjonen i tilstrekkelig grad, og hvis på den annen side mengden av silanolkondensasjonskatalysator er mer enn 10 vektdeler pr. 100 vektdeler komponent (A) foregår lokal geldannelse i ekstrudereren under ekstrudering og ekstrudatet har et meget dårlig utseende.

Silanforbindelsen med en hydrolyserbar organisk gruppe anvendt som komponent (C) kan være mettede eller umettede silaner så lenge som de har en slik hydrolyserbar organisk gruppe. På bakgrunn av lett tilgjengelighet anvendes foretrukket den etylenumettede silanforbindelse som utgjør komponent (A). De mest foretrukne silanforbindelser med en hydrolyserbar organisk gruppe er vinyltrimetoksysilan, vinyltrietoksysilan, og  $\gamma$ -metakryloksypropyltrimetoksysilan.

Komponent (C) anvendes i en mengde på 0,01 til 5 deler, foretrukket 0,05 til 3 deler, og mest foretrukket 0,1 til 2 deler på vektbasis pr. 100 deler etylenkopolymer anvendt som komponent (A). Hvis mengden av komponent (C) er mindre enn 0,01 vektdel pr. 100 vektdeler etylenkopolymer kan den ønskede virkning i samsvar med oppfinnelsen ikke oppnås. Hvis på den annen side mengden av komponent C er mer enn 5 vektdeler pr. 100 vektdeler etylenkopolymer vil fornettingstakten i det initiale trinn synke betraktelig og for å oppnå et produkt med tilstrekkelig varmemotstand må behandlingstiden for fornettingen øke og dette resulterer i nedsatt arbeidseffektivitet.

Blandingen i samsvar med den foreliggende oppfinnelse er tilstrekkelig hvis den bare har den ovenfor beskrevne sammensetning før eltingen. For eksempel kan komponentene (A), (B) og (C) fremstilles til den ønskede sammensetning i en eltemaskin. Eltingen kan gjennomføres ved hjelp av konvensjonelle metoder, og bruk av en ekstruderer foretrekkes. Det eltede produkt blir så silanfornettet med vann (inklusive fuktighet).

Blandingen i samsvar med den foreliggende oppfinnelse frembringer en bemerkelsesverdig virkning slik at utseendet av det oppnådde formede produkt forbedres ved den enkle foranstaltning at det tilsettes en passende mengde av silanforbindelse som komponent (C) ved ekstruderingseltingen, og dette øker sterkt den praktiske verdi av blandingen i samsvar med oppfinnelsen som et formematerial for et harpiksformlegeme.

De følgende eksempler og sammenligningseksempler illustrerer blandingen i samsvar med oppfinnelsen.

#### **Eksempler og sammenligningseksempler**

Etylenkopolymeren i eksempel 1 vist i den etterfølgende

tabell ble fremstilt ved hjelp av følgende prosedyrer.

En reaktor (indre volum 1,5 liter) utstyrt med et røreverk ble tilført en blanding av etylen, vinyltrimetoksysilan og propylen (molekylvektmodifiseringsmiddel), og t-butylperoksyisobutytrat (radikalutvikler) under de betingelser som er gitt i det følgende, for kontinuerlig fremstilling av en etylenvinyltrimetoksysilankopolymer.

Tilført mengde:

Etylen	43,0 kg/time
Vinyltrimetoksysilan	0,39 kg/time
Propylen	0,65 kg/time
t-butylperoksyisobutytrat	2,1 kg/time

Temperatur på tilførte monomerer:

65°C

Polymerisasjonstrykk:

2.000 kg/cm<sup>2</sup>

Maksimum reaksjonstemperatur:

241°C

Mengde produsert:

58 kg/time

I eksempler 2 til 12 og sammenligningseksempler 1 til 18 ble det fremstilt kopolymerer på samme måte som i eksempel 1 med unntagelse av at utgangsmaterialene og de tilførte mengder derav ble endret som vist i den følgende tabell.

Til 100 vektdele av hver av kopolymerene ble det tilsatt 5 vektdele av en katalysatorutgangsblending bestående av polyetylen inneholdende 1 vekt% dibutyltinndilaurat og en silanforbindelse med en hydrolyserbar organisk gruppe (typen og mengden av silanforbindelsen er vist i tabellen). Blendingen ble tilført til en skrueekstruderer av fullkonisk type (diameter 20 mm, L/D 20, kompresjonsforhold 2,5) og ekstrudert til en jevntykk tråd med diameter 2 mm ved en

ekstruderingsstemperatur på 200°C og antall skrueomdreininger 50 pr. min.

Trådene ble bedømt med hensyn til deres utseende ved de følgende kriterier:

- o: fullstendig glatt overflate
- Δ: merkbar ujevn overflate
- x: kraftig ujevnhet over hele overflaten

Trådene ble neddykket i varmt vann (80°C) i syv timer og deres gelfraksjoner ble målt ved ekstraksjon av en 0,5 g prøve av hver tråd med kokende xylen i en Soxhlet ekstraktor i 16 timer.

Innholdet av etylenumettet silanforbindelse i hver av kopolymerene ble målt ved hjelp av et infrarød-spektrofotometer.

Bedømmelsesresultatene er vist i tabellen.

T A B E L L

Sammen- Eks. lign. nr. eks.nr.	Etylenumettet silanforbindelse i etylenkopolymer Type	Mengde (vekt%)	Silanforbindelse med hydro- lyserbar organisk gruppe Type	Mengde (vektdeleler*)	Ut- seende	Gel- fraksjon (vekt%)
1	Vinyltrimetoksysilan	1,5	Vinyltrimetoksysilan	0,02	o	72
2	Vinyltrimetoksysilan	1,5	Vinyltrimetoksysilan	4,5	o	70
3	Y-metakryloylpropyl- trimetoksysilan	1,5	Y-metakryloksypropyl- trimetoksysilan	0,02	o	71
4	Y-metakryloksypropyl- trimetoksysilan	1,5	Y-metakryloksypropyl- trimetoksysilan	4,5	o	70
5	Vinyltrietoksysilan	2,0	Y-metakryloksypropyl- trimetoksysilan	0,02	o	71
6	Vinyltrietoksysilan	2,0	Y-metakryloksypropyl- trimetoksysilan	4,5	o	70
7	Vinyltrimetoksysilan	1,5	Vinyltrietoksysilan	0,02	o	72
8	Vinyltrimetoksysilan	1,5	Vinyltrietoksysilan	4,5	o	70
1	Vinyltrimetoksysilan	1,5	---	---	x	72
2	Vinyltrimetoksysilan	1,5	Vinyltrimetoksysilan	0,008	x	72
3	Vinyltrimetoksysilan	1,5	Vinyltrimetoksysilan	5,5	o	40
4	Y-metakryloksypropyl- trimetoksysilan	1,5	---	---	x	71
5	Y-metakryloksypropyl- trimetoksysilan	1,5	Y-metakryloksypropyl- trimetoksysilan	0,008	x	71
6	Y-metakryloksypropyl- trimetoksysilan	1,5	Y-metakryloksypropyl- trimetoksysilan	5,5	o	35
9	Vinyltrimetoksysilan	3,0	Vinyltrimetoksysilan	0,02	o	80
10	Vinyltrimetoksysilan	3,0	Vinyltrimetoksysilan	4,5	o	80

(forts.)

Sammen- Eks. lign. nr. eks.nr.	Etylenumettet silanforbindelse i etylenkopolymer	Type	Mengde (vekt%)	Silanforbindelse med hydro- lyserbar organisk gruppe	Type	Mengde (vektdeleler*)	Ut- seende	Gel- fraksjon (vekt%)
11	γ-metakryloksypropyl- trimetoksysilan		3,0	γ-metakryloksypropyl- trimetoksysilan		0,02	o	80
12	γ-metakryloksypropyl- trimetoksysilan		3,0	γ-metakryloksypropyl- trimetoksysilan		4,5	o	80
7	vinyltrimetoksysilan		3,0	vinyltrimetoksysilan		0,008	x	80
8	vinyltrimetoksysilan		3,0	vinyltrimetoksysilan		5,5	o	45
9	γ-metakryloksypropyl- trimetoksysilan		3,0	γ-metakryloksypropyl- trimetoksysilan		0,008	x	80
10	γ-metakryloksypropyl- trimetoksysilan		3,0	γ-metakryloksypropyl- trimetoksysilan		5,5	o	45
11	vinyltrimetoksysilan		0,08	vinyltrimetoksysilan		0,02	o	10
12	vinyltrimetoksysilan		0,08	vinyltrimetoksysilan		4,5	o	9
13	γ-metakryloksypropyl- trimetoksysilan		0,08	γ-metakryloksypropyl- trimetoksysilan		0,02	o	8
14	γ-metakryloksypropyl- trimetoksysilan		0,08	γ-metakryloksypropyl- trimetoksysilan		4,5	o	7
15	vinyltrimetoksysilan		5,5	vinyltrimetoksysilan		0,02	x	90
16	vinyltrimetoksysilan		5,5	vinyltrimetoksysilan		4,5	x	89
17	γ-metakryloksypropyl- trimetoksysilan		5,5	γ-metakryloksypropyl- trimetoksysilan		0,02	x	89
18	γ-metakryloksypropyl- trimetoksysilan		5,5	γ-metakryloksypropyl- trimetoksysilan		4,5	x	88

\* Pr. 100 vektdeleler etylenkopolymer.

**PATENTKRAV**

1. Ekstruderbar silanfornettbar kopolymerblanding omfattende:

- (A) 100 vektdeler av en kopolymer fremstilt ved radikalpolymerisering av en polymeriserbar monomerblanding hovedsakelig bestående av etylen og en etylenumettet silanforbindelse med en hydrolyserbar organisk gruppe i nærvær av en radikalpolymerisasjonsinitiator og et kjedeoverføringsmiddel under et høyt trykk, og inneholdende silanforbindelsen i en mengde på fra 0,1 til 5 vekt%,
- (B) fra 0,001 til 10 vektdeler av en silanolkondensasjonskatalysator,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den dessuten omfatter:

- (C) fra 0,01 til 5 vektdeler av en silanforbindelse med en organisk gruppe som er hydrolyserbar under ekstrudering, valgt fra mettede eller umettede silaner.

2. Blanding som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at silanforbindelsen med en hydrolyserbar organisk gruppe er vinyltrimetoksysilan, vinyltrietoksysilan, eller  $\gamma$ -metakryloksypropyltrimetoksysilan.

3. Blanding som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden av komponent (C) er fra 0,05 til 3 vektdeler pr. 100 vektdeler komponent (A), foretrukket fra 0,1 til 2 vektdeler.