

ÖZET

ÖZELLİKLE ELEKTRİK KABLolarINA YÖNELİK ATEŞ GEÇİRMEZ TERMOPLASTİK BİLEŞİMLER

5

Mevcut buluş, halojensiz bir ateşe dayanıklı termoplastik bileşim ile ilgili olup, bu bileşim şunlardan oluşması ile karakterize edilmektedir: - %50 ila %75 oranında alev geciktirici dolgular, - %15 ila %40 oranında bir polar fonksiyon taşıyan etilenik bir monomer ve etilen kopolimeri, -%5 ila %15 oranında fonksiyonize olmayan bir polietilen ve - %2 ila %15 oranında, 100 g'ın üzerinde bir MFI'a sahip olan bir polar fonksiyonu taşıyan bir etilenik monomer ve bir etilen kopolimeri. 2,16 kg altında 190°C'de 10 dk⁻¹ ya da bir polar fonksiyonu taşıyan ve birden çok maleik anhidrit aşırı %2 ila %15 oranında, maleik etilen-akrilat-anhidrit terpolimeri ve/veya maleik anhidrit aşırı bir poliolefin içeren, tercihen bunlardan oluşan bir kuplaj maddesi içeren bir etilenik monomer ve bir etilen kopolimeri; alev geciktirici dolguların; jipsit (alüminyum hidroksit), hidromanyetize, davsonit, brusit (magnezyum hidroksit), magnezyum karbonat subhidrat, böhmit, kalsiyum hidroksit ya da huntit ve bunların karışımları arasından seçilen doğal hidratize mineral dolgular olması ile karakterize edilmektedir. Buluş aynı zamanda bir katmanlı söz konusu bileşim ile oluşturulan bir kablo, tüp, boru ya da benzeri ile ilgilidir.

İSTEMLER

1. Halojensiz bir ateşe dayanıklı termoplastik bileşim olup, aşağıdakilerden oluşması ile karakterize edilmektedir:

5

- ağır olarak %50 ila %75 oranında alev geciktirici dolgular,
- ağır olarak %15 ila %40 oranında bir polar fonksiyon taşıyan etilenik bir monomer ve etilen kopolimeri,
- ağır olarak %5 ila %15 oranında, 0,85 ve 0,91 arasında bulunan bir yoğunluğa sahip olan çok düşük bir yoğunluktaki (VLDPE) bir polietilenden oluşan fonksiyonize olmayan bir polietilen,
- ağır olarak %1,5 ila %6 oranında, 2,16 kg altıda 190°C'de 60 g.10 dk⁻¹'in üzerinde bir MFI'ya sahip olan bir polar fonksiyonu taşıyan bir etilenik monomer ve etilen kopolimeri ya da bir polar fonksiyonu taşıyan ve birden çok maleik anhidrit taşıyan bir etilenik monomer ve etilen kopolimeri,
- ağır olarak %2 ila %15 oranında, bir maleik anhidrit taşıyan poliolefin ve/veya terpolimer etilen-akrilat-maleik anhidrit içeren, tercihen bunlardan oluşan bir kuplaj maddesi,
- isteğe bağlı şekilde ağır olarak %5'e kadar fonksiyonel katkı maddeleri,

20

alev geciktirici dolguların; jipsit (alüminyum hidroksit), hidromanyetize, davsonit, brusit (magnezyum hidroksit), magnezyum karbonat subhidrat, böhmit, kalsiyum hidroksit ya da huntit ve bunların karışımları arasında seçilen doğal hidratize mineral dolgular olması ile karakterize edilmektedir.

25

2. Kuplaj maddesi ile taşıyan poliolefinin; VLDPE, LLDPE, LDPE, MDPE, HDPE arasından seçilen bir polietilen ya da bir polar fonksiyonu ya da bir polipropilen, homopolimeri taşıyan bir etilenik kopolimer veya etilen kopolimerinden oluşması ile karakterize edilen, İstem 1'e göre bileşim.

30

3. Maleik anhidrit taşıyan poliolefine göre oranının, taşıyan poliolefinin kütlelerinin %0,25 ila %4 arasında değişmesi ile karakterize edilen, İstem 2'ye göre bileşim.

35

4. Polar fonksiyon taşıyan etilenik monomer ve etilen kopolimerinin, bileşimde ağır olarak %15 ila %28, tercihen %20 ve %25 oranında bulunması ile karakterize edilen, önceki

istemlerden herhangi birine göre bileşim.

- 5
5. Söz konusu fonksiyonalize olmayan polietilenin, bileşimin ağırlığına %4 ve %12'si, tercihen %6 ve %10'u arasında bulunması **ile karakterize edilen**, önceki istemlerden herhangi birine göre bileşim.
- 10
6. Bir polar fonksiyonu taşıyan söz konusu farklı etilenik monomerlerin hepsinin 3 ila 20 karbon atomu, tercihen 4 ila 8 karbon atomu içermesi **ile karakterize edilen**, önceki istemlerden herhangi birine göre bileşim.
- 15
7. Bir polar fonksiyonu taşıyan söz konusu etilenik monomerin; doymuş karboksilik asit vinilik esterleri, doymamış karboksilik asitler ve doymamış karboksilik asit (met)akrilik esterleri arasından seçilmesi **ile karakterize edilen**, önceki istemlerden herhangi birine göre bileşim.
- 20
8. Katkı maddelerinin; yaşlanma karşıtı maddeler, antioksidanlar, güneş korucular, bloklaşma önleyiciler, UV emicileri, plastikleştiriciler, statikler, köpük önleyiciler, yayılma ve/veya kıvrım arttırıcılar arasından seçilmesi **ile karakterize edilen**, önceki istemlerden herhangi birine göre bileşim.
- 25
9. Söz konusu alev geciktirici dolguların, bileşimin ağırlığına %60'ından fazlasını oluşturması **ile karakterize edilen**, önceki istemlerden herhangi birine göre bileşim.
10. İstemlerden 1 ila 9'dan herhangi birine göre en az bir katmanlı yukarıda bahsedilen söz konusu termoplastik bileşimden oluşturduğu en az iki katmana sahip olan bir kablo ya da boru.

TARİFNAME

ÖZELLİKLE ELEKTRİK KABLOLARINA YÖNELİK ATEŞ GEÇİRMEZ TERMOPLASTİK BİLEŞİMLER

5

Teknik alan

Buluş, özellikle çok katmanlı yapılar da kullanılan ateşe dayanıklı termoplastik bileşimlerini amaçlamaktadır. Mevcut buluş aynı zamanda bu bileşimin, bir kablo, boru ya da benzerinde kaplama katmanları (dış katman) yanı sıra, bir koruma katman yapışal malzemesi (iç katman) olarak kullanılmı ile de ilgilidir.

Bu bileşimler, elektrik kabloları, fiber optiklerin ya da soğutucu sıvılar veya yağlar gibi akışkanlar taşıyan kanalları izole edilmesi ve korunması için kablo yapımında kullanılmaktadır. Elektrik kabloları, elektrikli ya da elektroteknik, otomobil parçaları için kaplanma uygulamalarında, ayrıca elektrik izolasyonu özelliğinin dışında, malzemeler ateşe yüksek seviyede dayanıklı (yangın geçirmezlik) özelliğine sahip olmak zorundadır. Nitekim elektrik tesisatları için devrelere neden olabilmekte ve alev alabilmektedir; ayrıca bir alev ile temasa geçebilmektedir ve dolayısıyla alev alarak kablo yollarının uzunluğu boyunca ateşi yaymaktadır.

20

Polietilen, polyamid ya da bunların karışımı gibi termoplastik polimerler iyi elektrik izolasyon özelliklerine sahiptir ve uygulanması kolaydır. Elektrik kontakları ve mahfazaları için yapılmış ve ayrıca kablo kaplamaları için kullanılmaktadır.

25

PVC ("Vinil Poliklorür") aynı zamanda yaygın olarak kullanılan bir çözülmeyi temsil etmektedir. Bununla birlikte PVC, halojen içeren, esnek ve ucuz bileşenlerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır. PVC bileşenleri, özellikle insanlar tarafından ikamet edilen/kullanılan yerler ve mevkilerde ateşe dayanıklı bileşen olarak kullanılmaları nedeniyle büyük oranda toksik madde ve duman açığa çıkarmaları ile bilinmektedir. Dolayısıyla yangın durumunda tahliye için çok az zaman kalmaktadır.

30

Bir bileşimin ateşe dayanıklı kalitesi klasik olarak Standart Oksijen İndeksi ya da "Limiting Oxygen Index" LOI testi ile ölçülmektedir. Standart Oksijen indeksinin ölçümü, numunenin yukarıda bir ateş ile dikey pozisyondaki bir plastik bileşimin tutulması olanak sağlayan bir oksijen/azot karışımında minimal oksijen konsantrasyonunun belirlenmesine olanak

35

sağlamaktadır. Malzemelerin yanmazlığı böylece nicel olarak karakterize edilmektedir.

5 %10'un altındaki bir LOI testi sonucu için bileşim çok kolay yanmaktadır. %21 ve %30 arasında bulunan LOI testi sonuçları için bileşim yanmaktadır ancak az ya da çok uzun bir zaman aralığından sonra kendiliğinden sönmektedir. Kablo yapıları arasında ateşe dayanıklı katman (bir kablo genellikle birden çok paralel katmandan oluşmaktadır), LOI testinin sonucu %35'in altında olmamalıdır ve bu bileşimin yanmasını anlamlı olarak ya da derhal sönmeye karşı gelmektedir.

10 Bazılarında halojen bazı ürünler ve bazılarında halojensiz olmak üzere, bir plastik malzemenin yanmaz hale getirilmesi için farklı katkı maddeleri bulunmaktadır.

15 Halojenli türevlerin kullanılması, yanma sırasında toksik ve aşındırıcı gazlara neden olmak gibi büyük bir dezavantaj sergilemektedir. Dolayısıyla mevcut buluş kapsamındaki durumda olduğu gibi, imalatçı ve işletmeciler, alüminyum ya da magnezyum hidroksit gibi metal mineral tuzları, hidroksitler ya da oksitler barındıran bileşimlerin kullanımına yönelmektedir. Bu malzemelerin eklenmesi, ateşe dayanıklı özelliği kazandırmaktadır ancak bunları içeren termoplastik bileşimin mekanik özelliklerini bozmaktadır.

20 Ateşe dayanıklı yanıcı, kablo yapılarında ateşe dayanıklı bu bileşimler için başka bir ön koşul ise bu bileşimlerin optimum mekanik özelliğe sahip olmak zorunda olmalarıdır.

Arzu edilen mekanik özellikler, kopma gerilimine bağlı olarak ya da kopma uzaması karşısında daha (çok) iyi özelliklere karşı gelenlerdir.

25 Alev geciktirici dolgular; boru, kablo ya da benzerine tatmin edici ateşe dayanıklı özelliklerinin kazandırılması amacıyla bol miktarda bulunmaktadır. Alev geciktirici dolguların söz konusu bileşimi sertleştirmeye meyilli olmaları kaydıyla (dolgular içeren) matrisin bileşime maksimum esneklik sağlaması gerekmektedir. Esnekliğin, özellikle bileşimin imalat yöntemine ve bileşimi içeren bir çok katmanlı yapıların oluşumu ya da bu bileşimden oluşan bir katmanın oluşumuna göre ölçülmesi için, kopma uzunluğu önemli bir veridir ve genellikle önceden belirlenmiş bir değerin üzerinde olmalıdır.

35 Kablo yapılarında kullanılan ateşe dayanıklı bileşimler, insanların bulunduğu mevki ve yerlerde mevcut olan kabloların temelini oluşturan küçük kesit ve zayıf kabloların kaplanması için büyük

bir ölçüde kullanılmaktadır

Esnekliğe ve maliyete ilişkin nedenlerden dolayı bu düşük kesitli kablolar, yüksek bir verimlilik ve düşük bir kalınlık ile kaplanmaktadır bu nedenle düşük viskoziteye sahip bir ateşe dayanıklı bileşimin yerleştirilmesi önemlidir; çünkü yüksek viskoziteler buna olanak sağlamamaktadır

Viskozite, MFI ("Erime Akış İndeksi") ile polimerlerin alanında sıkıca ayırt edici özelliktir.

Başka bir temel kriter ise maliyetler daha da azaltılırken teknik planda mükemmel bir çözeltinin sunulmasının zorunlu olmasıdır, bileşimin imalat/üretim maliyetinde yatmaktadır

Günümüzde PVC bileşenler ile fiyat açısından rekabet edebilen bu kombine edilmiş özelliklerin (viskozite, mekanik ve ateşe dayanıklılık özellikleri) tümü için yüksek performans sağlayan termoplastik bileşimler pazarda bulunmamaktadır

15

Önceki teknik

Günümüzde bir etilen-vinil asetat kopolimeri, bir polietilen, bir kuplaj maddesi ve halojenli olmayan alev geciktirici dolgular içeren kablolar için bileşimler bilinmektedir ancak bu tür çözeltiler, özellikle kopma uzaması ve viskozite açısından hiç tatmin edici sonuçlar vermemektedir.

20

Başvuru sahibi tarafından hazırlanan, bir örnek yapılandırma biçiminde, birden çok anhidrit maleik asit bir kuplaj maddesi ve çökelen alev geciktirici dolgular içeren bir polar fonksiyonu taşıyan bir etilenik monomer ve etilen kopolimeri, bir polietilen, bir etilen-vinil asetat kopolimeri içeren halojensiz bir ateşe dayanıklı bileşimini açıklayan EP 2985731 numaralı patent dokümanı bilinmektedir.

25

Bu tür bir bileşim, önceden bahsedilen alev geciktirici dolguların kullanılmasıyla bağlı olan fazla maliyetli olma dezavantajını sergilemektedir. Diğer yandan, çökelen dolguların aynı ateşe dayanıklılık mekanizmasını sahip olan daha ucuz alev geciktirici dolgular ile basit bir şekilde değiştirilmesi, ne arzu edilen mekanik özelliklerin ne de ekonomik bir kaplama için yeterince düşük bir viskozitenin elde edilmesine olanak sağlamaktadır CN101712875A numaralı patent dokümanı termoplastik bileşimin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için bir polar grubu ile aşılmasını bir poliolefin içeren, kablolar için bir ateşe dayanıklı izolasyonu sağlamaktadır

35

Buluşun kısa açıklaması

5 Deneylemlerden sonra başvuru sahibi şaşkınlıkla bir şekilde, belirli oranlarda, birden çok polimerin yanmasında, belirli bir nitelikteki alev geciktirici dolgular içeren halojensiz bir ateşe dayanıklı bileşimin, mekanik ve ateşe dayanıklı özelliklerini iyileştirirken gerekli viskozitenin ateşe dayanıklı bileşimine kazandılabileceği olarak sağlamaktadır

10 Dolayısıyla mevcut buluş, halojensiz bir ateşe dayanıklı termoplastik bileşim ile ilgili olup, bu bileşim aşağıdakilerden oluşmasıyla karakterize edilmektedir:

- ağırlık olarak %50 ila %75 oranında alev geciktirici dolgular,
- ağırlık olarak %15 ila %40 oranında bir polar fonksiyon taşıyan etilenik bir monomer ve etilen kopolimeri,
- 15 - ağırlık olarak %5 ila %15 oranında, 0,85 ve 0,91 arasında bulunan bir yoğunluğa sahip olan çok düşük bir yoğunluktaki (VLDPE) bir polietilenden oluşan fonksiyonize olmayan bir polietilen,
- ağırlık olarak %1,5 ila %6 oranında, 2,16 kg altıda 190°C'de 60 g.10 dk⁻¹'in üzerinde bir MFI'a sahip olan bir polar fonksiyonu taşıyan bir etilenik monomer ve etilen kopolimeri ya da
- 20 bir polar fonksiyonu taşıyan ve birden çok maleik anhidrit taşıyan bir etilenik monomer ve etilen kopolimeri,
- ağırlık olarak %2 ila %15 oranında, bir maleik anhidrit taşıyan poliolefin ve/veya terpolimer etilen-akrilat-maleik anhidrit içeren, tercihen bunlardan oluşan bir kuplaj maddesi,
- 25 - isteğe bağlı şekilde ağırlık olarak %5'e kadar fonksiyonel katkı maddeleri,

alev geciktirici dolguların; jipsit (alüminyum hidroksit), hidromanyetize, davsonit, brusit (magnezyum hidroksit), magnezyum karbonat subhidrat, böhmit, kalsiyum hidroksit ya da huntit ve bunların karışımlarından seçilen doğal hidratize mineral dolgular olmasıyla karakterize edilmektedir.

Günümüzde pazarda bulunan çözeltiliye kıyasla buluşa göre termoplastik bileşim ayrıca sonuç olarak kullanılan alev geciktirici dolgular klasik dolgulardan çok daha ekonomik olduğu için çok daha düşük bir maliyetin elde edilmesine olanak sağlamaktadır

35

Burada kullanılan alev geciktirici dolgular, doğal hidratize mineral dolgulardır. Ancak bu tür dolgular klasik olarak, (söz konusu dolguların tane boyu dağılım seviyesinde ve aynı zamanda dolguların ortalama çap seviyesinde) genellikle yüksek viskozite ve düşük mekanik özelliklere sebep olan bir polidispersite ya da heterojenlik sergilemektedir.

5

Bu tür dolguların kullanılmasında ekonomik olan ancak viskozite açısından olduğu gibi mekanik özellikler açısından zararlı olan, bir ya da daha fazla klasik poliolefinlerde, özellikle kablo yapımında kullanılmaları için biraz daha tatmin edici bir bileşimin elde edilmesi imkansızdır. Buluş, yüksek bir oranda kullanılan bu tür dolgular sayesinde, bileşimin önceki teknikteki bileşime göre mekanik özellikleri ve viskozitesi muhafaza edilirken ve hatta arttırılırken, yüksek bir ateşe dayanıklılık özelliğinin korunmasını başarmıştır.

10

Buluşun diğer avantajlı özellikleri aşağıda ortaya çıkaracaktır.

15

- tercihen, kuplaj maddesi ile aşlanmış poliolefin; VLPDPE, LLDPE, LDPE, MDPE, HDPE arasından seçilen bir polietilen ya da bir polar fonksiyonu ya da bir polipropilen, homopolimeri taşıyan bir etilenik kopolimer veya etilen kopolimerinden oluşmaktadır.
- avantajlı olması açısından, maleik anhidrit aşlanmamış poliolefine göre oranla aşlanmamış poliolefinin kütlelerinin %0,25 ila %4 arasında değişmektedir.

20

- buluşun bir özelliğine göre, polar fonksiyon taşıyan etilenik bir monomer ve etilen kopolimeri bileşimde ağırlık olarak %15 ila %28, tercihen %20 ve %25 oranında bulunmaktadır.
- buluşun bir özelliğine göre, söz konusu fonksiyonize olmayan polietilen, bileşimin ağırlığının %4 ve %12'si, tercihen %6 ve %10'u arasında bulunmaktadır.

25

- buluşun bir özelliğine göre, bir polar fonksiyon taşıyan söz konusu farklı etilenik monomerlerin hepsi 3 ila 20 karbon atomu, tercihen 4 ila 8 karbon atomu içermektedir.
- buluşun bir özelliğine göre, bir polar fonksiyon taşıyan söz konusu etilenik monomer; doymuş karboksilik asit vinilik esterleri, doymamış karboksilik asitler ve doymamış karboksilik asit (met)akrilik esterleri arasından seçilmektedir.

30

- buluşun bir özelliğine göre, katkı maddeleri; yaşlanma karşıtı maddeler, antioksidanlar, güneş korucular, bloklaşma önleyiciler, UV emicileri, plastikleştiriciler, stabilizatörler, köpük önleyiciler, yayıcı ve/veya kıvam arttırıcılar arasından seçilmektedir.
- buluşun bir özelliğine göre, söz konusu alev geciktirici dolgular, bileşimin ağırlığının %60'ından fazlasını oluşturmaktadır.

35

Mevcut buluş daha özellikle; ancak bununla sınırlanmayacak şekilde, en az bir katmanlı

yukarıda bahsedilen söz konusu termoplastik bileşimden oluştuğu en az iki katmana sahip olan bir kablo ya da boru ile ilgilidir.

Buluşun ayrıntılı açıklaması

5

Mevcut buluş, muhtemelen mevcut olan fonksiyonel katkı maddelerinin dışında, dört spesifik termoplastik bileşenin yanısıra, belirli miktarlarda birleştirilmeleri, kablolar, tüpler, borular veya benzerlerinin uygulamalarında, önceki tekniğe ait ateşe dayanıklı bileşimlerin sorunlarını çözmeye olanak sağlayan özel alev geciktirici dolguların bulunduğu bir ateşe dayanıklı bileşim ile ilgilidir.

10

Bu dört termoplastik bileşen aşağıdakilerdir:

15

1. bir polar fonksiyon taşıyan etilenik bir monomer ve etilen kopolimeri,

2. 0,85 ve 0,91 arasında bulunan bir yoğunluğa sahip olan çok düşük bir yoğunluktaki (VLDPE) bir polietilenden oluşan fonksiyonelize olmayan bir polietilen,

3. 2,16 kg altında 190°C'de 60 g.10 dk⁻¹'in (2,16 kilo altında 190°C'lik bir sıcaklıkta on dakika başına altmış gram) üzerinde bir MFI'ya sahip olan bir polar fonksiyonu taşıyan bir etilenik monomer ve etilen kopolimeri ya da bir polar fonksiyonu taşıyan ve birden çok maleik

20

anhidrit taşıyan bir etilenik monomer ve etilen kopolimeri,

4. bir maleik anhidrit taşıyan poliolefin ve/veya terpolimer etilen-akrilat-maleik anhidrit içeren bir kuplaj maddesi.

25

Yukarıda bahsedilen birinci termoplastik bileşim; bir etilen-vinil asetat (EVA), bir etilen-bütül akrilat (EBA), bir etilen-metil akrilat (EMA), bir etilen-etil-akrilat (EEA), Lotryl® markası altında satılan bir metil etilen-akrilat kopolimerinden oluşabilmektedir.

30

Yukarıda bahsedilen ikinci termoplastik bileşim, yani fonksiyonelize olmayan polietilene ilişkin olarak homo- ya da kopolimer polietilenin anlaşılabilir komonomer olarak, alfa-olefinlerden, avantajlı olarak 3 ila 30 karbon atomuna sahip olanlardan bahsedilebilmektedir. Komonomer olarak 3 ila 30 karbon atomuna sahip olan alfa olefinler örnekler; propilen, 1-büten, 1-penten, 3-metil-1-büten, 1-heksen, 4-metil-1-penten, 3-metil-1-penten, 1-okten, 1-desen, 1-dodesen, 1-tetradesen, 1-heksadesen, 1-oktadesen, 1-eikosen, 1-docosen, 1-tetrakosen, 1-heksakosen, 1-oktakosen, ve 1-triakonten içermektedir.

35

Bu alfa olefinler tek başlarına ya da iki veya ikiden fazla karışım halinde kullanılabilmektedir.

Fonksiyonize olmayan bir polietilen, 0,85 ve 0,91 arasında bulunan bir yoğunluğa sahip olan çok düşük bir yoğunluktaki (VLDPE) bir polietilenden oluşmaktadır

- 5 Yukarıda bahsedilen üçüncü bileşen, birinci bileşen için seçilen ile özdeş olan ancak MFI'si 2,16 kg altıda 190°C'de 60 g.10 dk⁻¹'ün üzerinde olan bir termoplastikten oluşabilmektedir.

Bu üçüncü bileşen, bir polar fonksiyon taşıyan ve birden çok maleik anhidrit aşar içeren etilenik bir monomer ve etilen kopolimerinden oluşmaktadır

10

Maleik anhidritin aşılması teknikte uzman kişiler tarafından bilinen bir işlemdir. Maleik anhidrit aşılma oranı başka bir ifadeyle aşılma polimer içindeki maleik anhidrit monomer ünitelerinin sayısalı ilgili kopolimere göre değişmektedir ve aşılma kopolimerin ağırlık olarak %0,1 ila %4'ü, tercihen %0,4 ila %2'si arasında değişebilmektedir.

15

Bir polar fonksiyon taşıyan etilenik monomer ve etilen kopolimere ilişkin olarak, etilenik monomer ile, radikal yolla bir yöntemde etilen ile reaksiyona girmeye elverişli bir doymamış içeren bir monomer anlaşılmalıdır Polar fonksiyon ile amin, alkol, ürean, asit ya da ester fonksiyonlar gibi bir dipol momentine sahip olan bir fonksiyon anlaşılmalıdır Tercihen polar fonksiyon bir asit fonksiyonu ya da bir ester fonksiyonudur.

20

Bir polar fonksiyon taşıyan etilenik monomer tercihen 3 ila 20 karbon atomu, tercihen 4 ila 8 karbon atomu içermektedir.

- 25 Kopolimer örneği olarak, karboksilik asit vinilik ester ve etilen kopolimerleri, doymamış karboksilik asit ve etilen kopolimerleri ya da etilen kopolimerleri veya (met)akrilat alkil terimi ile mevcut başvuruda gruplandırılan alkil metakrilat ya da akrilat ve etilen kopolimerlerinden bahsedilebilmektedir. Avantajlı olması açısından etilenik monomer, vinil asetat ve metil, etil ya da bütil (met)akrilat arasından seçilebilmektedir.

30

Kopolimerin toplam kütesine göre etilenik monomer açısından kütle miktarı %1 ila %70, avantajlı olması açısından %10 ila %60 arasında ve tercihen %20 ila %45 arasında değişebilmektedir.

- 35 Buluşa göre kopolimer içinde bulunan farklı monomer miktarları ISO8985 (1998) standardı

kullanılarak kızılötesi spektroskopisi ile ölçülebilmektedir. Kopolimerin yumuşama sıcaklığı ASTM E 28-99 (2004) Standardı ile ölçülebilmektedir.

Alışıldık şekilde 200 ve 2500 barlı basınçlar arasında çalışan söz konusu radikal polimerizasyon yöntemleri kullanılabilmektedir. Bu yöntemler, reaktörlerin iki ana türünü kullanarak endüstriyel olarak uygulanabilmektedir: otoklav türünde bir reaktör ya da boru biçiminde bir reaktör. Bu polimerizasyon yöntemleri teknikte uzman kişiler tarafından bilinmektedir ve örneğin FR 2498609, FR 2569411 ve FR 2569412 numaralı patent dokümanlarında açıklanan yöntemler kullanılabilmektedir. Teknike uzman kişiler, buluşta kullanılan, bir polar fonksiyonu taşıyan etilenik monomer ve etilen kopolimerinin elde edilmesi için monomerlerin her birinin hangi oranlarda kullanılacağına bilmektedir.

Bu kopolimerler, EVATANE® ve LOTRYL® markaları altında başvuru sahibi tarafından pazarlanmaktadır

15 Dördüncü termoplastik bileşen, yani kuplaj maddesi, bir maleik anhidrit aşlanmış poliolefin ve/veya terpolimer etilen-akrilat-anhidrit maleikten oluşabilmekte ya da bunları içerebilmektedir.

20 Bu üçüncü bileşende tasarlanan poliolefine ilişkin olarak, örneğin etilen, propilen, büt-1, okten-1, bütadiyen gibi, alfa olefinler ya da diolefinler kopolimeri ya da bir homo polimer olarak poliolefin belirlenmektedir. Örnek olarak, aşağıdakilerden bahsedilebilmektedir:

- 25 - polietilen kopolimerleri ya da homo poliimerleri, özellikle LDPE ("Low Density Polyethylene", ya da düşük yoğunluklu polietilen), HDPE ("High Density Polyethylene", ya da yüksek yoğunluklu polietilen), LLDPE ("Linear Low Density Polyethylene", ya da doğrusal düşük yoğunluklu polietilen), MDPE ("Middle Density Polyethylene", ya da orta yoğunluklu polietilen), VLDPE ("Very Low Density Polyethylene", ya da çok düşük yoğunluklu polietilen) ve metallosen polietilen.
- 30 - propilen kopolimeri ya da homopolimerleri.
- etilen/propilen gibi etilen/alfa-olefin kopolimerleri, EPR (etilen-propilen kauçuk kalıtması) ve etilen/propilen/diyen (EPDM).
- stiren/etilen/stiren (SEBS) blok kopolimerleri, stiren/bütadiyen/stiren (SBS), stiren/izopren/stiren (SIS), stiren/etilen-propilen/stiren (SEPS).
- 35 - alkil (met)akrilat (örneğin metil akrilat) gibi doymamış karboksilik asit esterleri ya da tuzları

veya vinil asetat gibi doymuş karboksilik asit vinilik esterleri arasından seçilen en az bir ürün ile etilen kopolimeri; komonomer oranı olarak %40'a ulaşabilmektedir.

5 Alev geciktirici madde; özellikle jipsit (alüminyum hidroksit), hidromanyetize, davsonit, brusit (magnezyum hidroksit), magnezyum karbonat subhidrat, böhmit, kalsiyum hidroksit ya da huntit ve bunların karışımları arasından seçilen doğal hidratize mineral dolgular arasından seçilecektir. Nitekim mevcut buluş, bu türdeki dolgular ve özellikle kısımla şekilde numaralandırılanlar ile ekonomik kısımların yanı sıra, teknik problemlerin tümünün çözümünü reddetmektedir.

10

Buluşa göre bileşim, bileşimin ağırlık olarak %0,1 ila %5 ve tercihen ağırlık olarak %1 ila %3'ü civarında küçük bir oranda (isteğe bağlı olarak) katkı maddeleri içerebilmektedir.

15 Bileşim böylece bir ya da daha fazla yaşlanma karşıtı madde(ler) içerebilmektedir. Buluş kapsamında kullanılmaya uygun yaşlanma karşıtı maddeler avantajlı olmasından, birincil ya da ikincil antioksidan maddeler, sterik engellenmiş aminler ya da HALS ("Hindered Amine Light Stabilizers") arasından seçilmektedir. Aynı türdeki birçok maddenin ya da farklı türdeki maddelerden oluşan bir karışımın kullanılmasının mümkündür.

20 Birincil antioksidan maddeleri, etkisi altında oluşan serbest radikalleri emerek malzemenin bozulmasını neden olmaktadır. İkincil antioksidan maddeler, polimer ile peroksit radikallerin reaksiyon ile ortam içinde oluşan hidroperoksitleri emerek malzemenin bozulmasını engellemektedir.

25 Buluş kapsamında kullanılmaya elverişli antioksidan madde örnekleri olarak, fenolik (Ciba Specialty Chemicals'a ait Irganox® 1010, 1135), aminik (Irganox® 5057), fosfitler (Irgafos® 168) ve tiyoeterlerden bahsedilebilmektedir.

30 Sterik engellenmiş aminler yada HALS gibi güneş koruyucuların bir UV (Ultraviyole) ışınma etkisi altında ortamda oluşan hidroperoksitler ve serbest radikalleri emerek malzemenin bozulmasını engellemektedir. Buluş kapsamında kullanılmaya uygun olan sterik engellenmiş aminlere örnek olarak, Chimassorb® 2020, Tinuvin® 783, 770 ve 765 isimleri altında pazarlanan ürünlerden söz edilebilmektedir.

35 Buluşa göre bileşim aynı zamanda anti bloke maddeler, UV emici maddeler, plastikleştirici

maddeler, iletken maddeleri, köpük önleyici maddeler, yayılma maddeleri, kıvam arttırıcı reçineler gibi bir ya da daha fazla katkı maddesi içerebilmektedir.

5 Buluş kapsamında kullanılanaya uygun kıvam arttırıcı reçineler teknikte uzman kişiler tarafından iyi bilinmektedir ve özellikle kolofan reçineleri, terpen-fenol reçineleri ve kısmen ya da tamamen hidrojenlenmiş olabilen C₅ ve/veya C₉ içeren petrol yataklarından elde edilen reçineler arasından seçilebilmektedir. Bu reçineler avantajlı olmasından, "Ring and Ball"ye (ASTM E 28 standardına) göre ölçülen, 140°C'ye eşit veya altında olan, genellikle 75 ila 140°C aralığında, tercihen 75 ila 125°C aralığında bulunan bir yumuşama sıcaklığına sahiptir. Örnek olarak, 10 Escorex® (Exxon), Sylvares® (Arizona), Permalyn® (Eastman) isimleri altında pazarlanan ürünlerden bahsedilebilmektedir.

Bileşimin hazırlanması

15 Buluşa göre bileşimler, homojen bir bileşimin verilmesi ve bileşenler arasındaki olası kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesi için içeriklerin karıştırıldığı bir aşamada bulunduğu yöntemle göre hazırlanabilmektedir. Bu bileşimler, örneğin kalıptan çekme ya da yoğurma gibi oldukça yüklü termoplastiklerin kullanılmasında için klasik araçlardan oluşan farklı bileşenler karıştırılarak hazırlanmasında olanak sağlayabilmektedir. Bir iç karıştırıcı, bir ortak karıştırıcı ve birlikte dönen 20 bir çift vidalı bir ekstrüder kullanılabilir. Tercihen bileşimler, bileşenlerin erime sıcaklığına eşit veya daha yüksek ve alev geciktirici maddenin ayrışmaya başladığı sıcaklığın altında bir sıcaklıkta yapılandırılmaktadır.

25 Özellikle mineral olan dolgular, bileşimin termomekanik direncinin iyileştirilmesi için eklenebilmektedir. Kullanılmayacak şekilde örnek olarak; silika, alümin, talk veya kalsiyum karbonat ya da karbon nanotüpler verilmektedir. Avantajlı olmasından nanometrik düzeyde karıştırılabilir olan modifiye ya da modifiye olmayan killeri kullanılmaktadır bunun sebebi, I'UL94-V0 (alev almadan, maksimum 10 saniye sonra kendiliğinden sönebilme) gibi, plastik malzemelerin yanmazlığına ilişkin bazı standartların gereksinimlerinin karşılanmasıdır.

30 Plastikleştiriciler, bileşimin ve yapıların imalat yönteminin verimliliğinin iyileştirilmesi ve uygulanmasında basitleştirilmesi amacıyla eklenebilmektedir. Örnek olarak naftalenik ya da aromatik parafinik mineral yağlardan bahsedilebilmektedir. Aynı zamanda ftalatlar, azelatlar, adipatlar, tikresil fosfat gibi plastikleştiricilerden bahsedilebilmektedir.

35

Buluş kapsamından çıkmadan, silikon bazlı ürünler (PDMS) ya da PTFE gibi florlanmış ürünler gibi "damlatmayan" maddeler bileşime eklenebilmektedir.

Test edilen formülasyonların elde edilmesi:

5

Aşağıda açıklanan formülasyonlar, 46 milimetrelik bir çapa, çapının 15 katı bir uzunluğa sahip olan ve 70 milimetrelik bir çapta olan tek bir geri çekme vidasıyla donatılan BÜSS PR46 ortak yoğurucu sayesinde kalıtan çekme ile hazırlanmaktadır. Ortak yoğurucunun bacakları ve vidası sırasıyla 100°C ve 110°C'ye ısıtılmaktayken, tek geri çekme vidası 150°C'ye ısıtılmaktadır. Kalıtan çekme hızı 285 dvr/dk'lık (dakikada devir sayısı) bir ortak yoğurucu dönüş hızı için 15 kg/saattir (saat başına kilogram). Farklı bileşenler (alev geciktirici dolgu hariç), birinci yığak (yığak 1) içine sokulmaktadır, alev geciktirici dolgu ise yığaklar 1 ve 2'ye eşit oranlarda sokulmaktadır.

10

15

Kablo yapımındaki bu uygulamanın dışında, buluşa göre alev geciktirici termoplastik bileşim, ateşe dayanıklı olma özelliği ve mekanik, termomekanik ve esneklik açısından iyi özelliklerin gerektiği diğer uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu bileşimler, poliolefinler için klasik dönüşüm teknikleri (kalıtan çekme, enjeksiyon, roto kalıplama) kullanılarak, iyileştirilmiş ateş direncine sahip olan endüstriyel eşyalara (kağıtlar, plakalar, profil çekilmiş eşyalar, girintili gövdeler, borular) dönüştürebilme avantajı sağlanmaktadır.

20

Test edilen formülasyonların oluşturulması için kullanılan malzemeler:

25

ECOPIREN 3,5: RUSSIAN MINING CHEMICAL COMPANY tarafından üretilen ve Van MANNEKUS & Co BV şirketi tarafından dağıtılan, %92 civarında bir hidroksi içeriği ile (lazer yayını ile ölçüm) $d_{50} = 3,5$ mikron oranında partikül boyu dağılımı ile karakterize edilen Brusit (doğal Magnezyum hidroksiti).

30

Orevac® 18340: 3 g/10 dk.'lık bir MFI'ya (ISO 1133'e göre ölçülen 190°C, 2,16 kg) ve 0,918'lik bir yoğunluğa sahip olan ARKEMA tarafından üretilen, LLDPE-g-AM işaretli, maleik anhidrit aşınmış doğrusal düşük yoğunlukta polietilen.

Evatane® 28-03: 3 g/10 dk.'lık bir MFI'ya (ISO 1133'e göre ölçülen 190°C, 2,16 kg) sahip olan ARKEMA tarafından üretilen, EVA işaretli, vinil asetat ve etilen kopolimeri (ağırlık olarak %28).

35

Evatane® 28-800: 800 g/10 dk.'lık bir MFI'ya (ISO 1133'e göre ölçülen 190°C, 2,16 kg) sahip olan ARKEMA tarafından üretilen, EVA işaretli, vinil asetat ve etilen kopolimeri (ağırlık

olarak %28).

Lotader® 3210: 5 g/10 dk.'lık bir MFI'a (ISO 1133'e göre ölçülen 190°C, 2,16 kg) sahip olan ARKEMA tarafından üretilen, maleik anhidrit (ağırlık olarak %3,1) ve bütül akrilat (ağırlık olarak %6), etilen terpolimeri.

5 **LLDPE:** 1 g/10 dk.'lık bir MFI'a (ISO 1133'e göre ölçülen 190°C, 2,16 kg) ve 0,921'lik bir yoğunluğa sahip olan doğrusal düşük yoğunluklu polietilen.

VLDPE: 1 g/10 dk.'lık bir MFI'a (ISO 1133'e göre ölçülen 190°C, 2,16 kg) ve 0,870'lik bir yoğunluğa sahip olan çok düşük yoğunluklu polietilen.

Antioksidan: Örneğin fenolik türde klasik antioksidan.

10

Mevcut buluş, aşağıdaki kısıtlanmayan örneklerden hareketle daha ayrıntılı bir şekilde gösterilecektir. Buluşa uygun olan ya da önceki tekniğe göre olan yukarıdaki bileşimler, testlerin sonuçlarının yanıtlanmaması amacıyla bileşim içindeki alev geciktirici dolgular ile aynı kütle yüzdesi ya da oran içermetedir, burada buluş kapsamına girmeyen DM7 örneği hariç tutulmaktadır. Yukarıdaki test edilmiş tüm bileşimlerde (ilgili bileşimin toplam yüzdesine göre) alev geciktirici dolgular için %63'lük bir kütle yüzdesi seçilmektedir; bu değer büyük ölçüde alev geciktirici dolgular için alışıldık değere karşı gelmektedir.

15

Öte yandan, buluş örneklerinin diğer alev geciktirici termoplastik bileşimler (örnekler 1 ila 4) ile karşılaştırılması için, aşağıdaki bileşim örnekleri, aşağıda verilen sonuçların yanıtlanmaması ve laboratuvar çalışmalarının buluşa göre alev geciktirici termoplastik bileşimin yanıtlanması, tercih edilen çeşitlerinin belirlenmesine olanak sağlaması kaydıyla testler için önerilmektedir.

20

Örnek 1: "DM1" isimli bileşik önceki tekniğe göre bir formülasyondur. Kütle yüzdesi olarak %22 EVA, %9 LLDPE ve %5 PE-aşlanmamış AM içermektedir.

25

Örnek 2: "DM2" isimli bileşim, örnek DM1'in çökelmiş mineral dolgusunun, aynı miktarda doğal mineral dolgu ile değiştirildiği mevcut buluş kapsamına girmeyen bir formülasyondur; bileşimin geri kalanı DM1 bileşimi ile aynıdır. Kütle yüzdesi olarak %22 EVA, %9 LLDPE ve %5 PE-aşlanmamış AM (AM = Maleik Anhidrit) içermektedir.

30

Bu bileşim, önemli oranda yetersiz mekanik özelliklere sahiptir.

Örnek 3: "DM3" isimli bileşik, mevcut buluş kapsamına girmeyen bir formülasyondur; bu bileşim, fonksiyonelleştirilmeyen bir VLDPE içermektedir. Kütle yüzdesi olarak %27 EVA, %4

35

VLDPE ve %5 PE-aşlanmıAM içermektedir.

5 Bu bileşim, örneğin düşük kesitli kabloların optimal olarak kaplanması için yukarıda açıklanan uygulamalarda arzu edilen kaplama kalitesinin elde edilmesine olanak sağlamayan çok yüksek bir viskozite ($MFI < 1,5g \cdot 10dk^{-1}$ 150°C'de 21,6 kg) ile karakterize edilmektedir.

Örnek 4: "DM4" isimli bileşik, mevcut buluş kapsamına girmeyen bir formülasyondur; bu bileşim, fonksiyonize olmayan bir VLDPE içermektedir. Kütle yüzdesi olarak %13 EVA, %17 VLDPE ve %6 PE-aşlanmıAM içermektedir.

10

Bu bileşim, öngörülen uygulamalar için çok yetersiz (yetersiz alev geciktirme özellikleri) bir LOI ile karakterize edilmektedir.

Örnek 5: "DM5" isimli bileşik, mevcut buluş kapsamına giren bir formülasyondur; bu bileşim, fonksiyonize olmayan MFI 800 akışkan EVA içermektedir. Kütle yüzdesi olarak %16 EVA, %9 VLDPE ve %5 akışkan EVA ve %6 PE-g-AM (= Maleik Anhidrit aşlanmıPolietilen) içermektedir.

15

Örnek 6: "DM6" isimli bileşik, mevcut buluş kapsamına giren bir formülasyondur; bu bileşim, bir maleik anhidrit akrilat etilen-bütül terpolimeri LOTADER® içermektedir. Kütle yüzdesi olarak %20 EVA, %9 VLDPE ve %3 LOTADER® ve %4 PE-g-AM içermektedir.

20

Örnek 7: "DM7" isimli bileşik, mevcut buluş kapsamına girmeyen bir formülasyondur. Akışkan EVA içermeyen bu bileşim, yeterli mekanik özelliklere ulaşmasında olanak sağlamayan VLDPE ve doğal mineral dolgudan yüksek oranda içermektedir. Kütle yüzdesi olarak %8 EVA, %20 VLDPE ve %66 doğal mineral dolgu ve %5 PE-g-AM içermektedir.

25

Örnek 8: "DM8" isimli bileşik, mevcut buluş kapsamına giren bir formülasyondur. Kütle yüzdesi olarak %18,5 EVA, %10 VLDPE ve %1,5 akışkan EVA (MFI 800) ve %6 PE-g-AM içermektedir.

Örnek 9: "DM9" isimli bileşik, mevcut buluş kapsamına giren bir formülasyondur. Kütle yüzdesi olarak %15 EVA, %15 VLDPE ve %2 akışkan EVA (MFI 800) ve %4,5 PE-g-AM içermektedir.

30

Örnek 10: "DM10" isimli bileşik, mevcut buluş kapsamına girmeyen bir formülasyondur; bileşim, mekanik özellikleri, özelliklere kopma gerilimini oldukça bozan yüksek akışkan EVA kütle yüzdesi içermektedir. Kütle yüzdesi olarak %16 EVA, %8 VLDPE ve %7 akışkan EVA (MFI 800) ve %5

35

PE-g-AM içermektedir.

5 Örnek 11: "DM11" isimli bileşik, mevcut buluş kapsamına girmeyen bir formülasyondur; bu bileşim, çok düşük miktarda PE-g-AM kütle yüzdesi içermektedir. Kütle yüzdesi olarak %25 EVA, %8 VLDPE ve %1,5 akışkan EVA (MFI 800) ve %1,5 PE-g-AM içermektedir. Örnek 12: "DM12" isimli bileşik, mevcut buluş kapsamına giren bir formülasyondur. Kütle yüzdesi olarak %24,5 EVA, %6,5 VLDPE ve %2 akışkan EVA (MFI 800) ve %3,5 PE-g-AM içermektedir.

Malzemeler üzerinde gerçekleştirilen testler:

10

Granüller ya da bileşenler, düz bir pafta ile donatılmış ThermoHaake Rheocord® System 40 türünde ters dönen çift vidalı bir laboratuvar ekstrüderi sayesinde şekillendirilmektedir; ekstrüder, malzemelerin nitelendirilmesi ya da test edilmesi amacıyla gerekli numunelerin kesilmesi ile gerekli şeritlerin elde edilmesi için 150°C'ye ısıtılmaktadır.

15

Birinci testler, %50 oranında bağlhem (HR = 50) sergileyen bir ortamda 48 saat boyunca bu malzemelerin paketlenmesinden sonra, ISO R527: 93-1BA standardına göre ölçülen kopma uzaması ve gerilimi açısından, test edilen farklı malzemelerin mekanik özelliklerine sahiptir.

20

Numuneler aynı zamanda Standart Oksijen İndeksinin (LOI) ölçülmesine olanak sağlayan bir teste tabi tutulmaktadır bunun için ISO 4589 standardına göre test gerçekleştirilmektedir.

25

Son olarak, her bir numunenin viskozitesi bu standarda göre ölçülmektedir. Bu geleneksel ve nispeten basit olan yöntem, ASTM D1238 standardında açıklanmaktadır. Statik gerilimli termomekanik bir yöntem söz konusudur. Nitekim sabit bir bozulma (bu test için basınç), belirli bir sıcaklıkta malzemeye uygulanmaktadır.

30

Akışkanlık indeksi ya da MFI derecesi, ayrıca, isteğe bağlı birimler cinsinden, belirli sıcaklık ve basınç koşullarında, "erimiş" durumda (akışkan ya da bozunabilir durum) termoplastik bir malzemenin silindirik bir pafta boyunca akan kütlelerini ölçmektedir.

35

Tüm bu testler, test edilen her bir bileşim için aynı şekil standartlarında olan numuneler alınarak ve bunların, teknikte uzman kişiler tarafından iyi bilinen ve uluslararası standartlar tarafından belirlenen kriterlere (şekil, boyutlar, deney hızları, makine ayarları, aparatların kesinliği vs.) göre, deney tezgahı üzerinde her bir deneye tabi tutulması ile klasik bir şekilde gerçekleştirilmektedir.

Farklı formülasyonlar numuneleri üzerinde gerçekleştirilen testlerin sonuçları

¹ "akışkan EVA" basıncı 12,16 kg altıda 190°C'de 60 g.10dk⁻¹'in üzerinde bir MFI'A sahip olan bir EVA'yı belirtmektedir.

	DM1	DM2	DM3	DM4	DM5	DM6	DM7	DM8	DM9	DM10	DM11	DM12
doğal alev geciktirici dolgu oranı(%)		63	63	63	63	63	67	63	63	63	63	63
EVA ya da Lotryl® oranı(%)	22	22	27	13	16	20	7	18,5	15	16	25	24,5
LLDPE oranı(%)	9	9										
VLDPE oranı(%)			4	17	9	9	20	10	15	8	8	6,5
akışkan EVA ¹ ya da Lotader oranı(%)					6	3	0	1,5	2	7	1,5	2
kuplaj maddesi oranı(%)	5	5	5	6	4	4	5	6	4,5	5	1,5	3,5
çökelen alev geciktirici dolgu oranı(%)	63											
diğer bileşen (%)	1	1	1	1	1	1	1	1	0,5	1	1	0,5
kopma uzaması(%)	185	60	90	190	165	170	110	170	175	140	80	165
kopma gerilimi (MPa)	13	15	14	12	12	13	16	12,5	12	9	14	13,5
viskozite	3,5	1	1	3,5	3	3,5	1,5	3	3	5	2	2,5
LOI(%)	37	36	37	29	36,5	37	33	37	35	36	36,5	37