

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 881526 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **881526**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

C08L101/10

C08K 5/00

C08J 3/24

H01B 3/30

C08K 5:12

C08K 5:56

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **31.03.1988**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **31.03.1988**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **03.10.1988**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

02.04.1987 GB 8707890

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Borealis Holding A/S, Lyngby Hovedgade 96, 2800 Lyngby, TANSKA, (DK)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Bullen, David John, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Silloittuva silylipolymeerikoostumus

Tvärbundbar silylpolymerekomposition

Silloittuva silyylipolymeerikoostumus

Esillä olevan keksinnön kohteena ovat verkkoutu-
vat orgaaniset polymeerikoostumukset. Tarkemmin esillä
5 olevan keksinnön kohteena ovat verkkoutuvat koostumukset,
jotka käsittävät orgaanisia polymeerejä, jotka sisältävät
hydrolysoituvia silaaniryhmiä, jotka polymeerit voidaan
lämpömuokata muovatuiksi kappaleiksi, esimerkiksi kaape-
lin eristeeksi tai putkeksi, ja seuraavaksi verkkouttaa
10 saattamalla kappaleet kosketukseen veden tai höyryn kans-
sa niinkutsutun "silanolikondensaatiokatalysaattorin"
läsnäollessa.

On tunnettua, että hydrolysoituvia silaaniryhmiä
sisältävät orgaaniset polymeerit voidaan verkkouttaa ve-
den vaikutuksesta, edullisesti silanolikondensaatiokataly-
15 saattorin läsnäollessa. Tunnetaan joukko menetelmiä täl-
laisten verkkoutuvien orgaanisten polymeerien valmista-
miseksi. Eräs menetelmä käsittää tyydyttämättömien orgaa-
nisten monomeerien, esimerkiksi etyleenisesti tyydyttä-
mättömien tai vinyylimonomeerien, kopolymeroimisen hydro-
20 lysoituvia ryhmiä sisältävien tyydyttämättömien silaani-
yhdisteiden kanssa. Esimerkkejä tästä menetelmästä kuva-
taan julkaisuissa GB-A-2028831 ja GB-A-2039513, jotka
selittävät etyleenin ja etyleenisesti tyydyttämättömän
25 silaaniyhdisteen verkkoutuvien kopolymeerien valmistuksen
kopolymeroimalla monomeerejä suhteellisen korkeissa läm-
pötiloissa ja paineissa radikaalipolymeraatioinittiaatto-
rin läsnäollessa. Toinen esimerkki tästä kopolymeraatio-
menetelmästä kuvataan julkaisussa GB-A-1415194, joka se-
30 littää verkkoutuvan kopolymeerin valmistuksen saattamal-
la kosketukseen etyleeniä ja pääteasemaisesti tyydyttämä-
töntä silaaniyhdistettä, vapaavalintaisesti toisen ole-
fiinisesti tyydyttämättömän komonomeerin kanssa, tietty-
jen määriteltujen Ziegler-katalysaattoreitten kanssa po-
35 lymerointiolosuhteissa, joissa edullisesti käytetään suh-
teellisen matalia lämpötiloja ja paineita.

On myös hyvin tunnettua että veden ja silanolikondensaatiokatalysaattorin vaikutuksesta verkkoutuvat polymeerit voidaan valmistaa oksastamalla tyydyttämätön silaaniiyhdiste ennalta muodostettuun polymeerimateriaaliin.

5 Tämän tyyppiset oksastusmenetelmät voidaan suorittaa kuumentamalla yhdessä peruspolymeeriä, esimerkiksi polyetyleni-, tyydyttämätöntä silaaniiyhdistettä, jossa on yksi tai useampia hydrolysoituvia ryhmiä, oksastusinitiaattoria ja vapaavalintaisesti silanolikondensaatiokatalysaattoria,

10 sellaisissa olosuhteissa, että tyydyttämätön silaaniiyhdiste oksastuu peruspolymeeriin. Esimerkkejä tästä menetelmästä selitetään julkaisuissa GB-A-1357549, GB-A-1234034 ja GB-A-1286460. Esimerkkejä kaupallisista menetelmistä, jotka käyttävät tämän tyyppistä oksastusreaktiota, ovat

15 SIOPLAS ja MONOSIL -menetelmät. (SIOPLAS ja MONOSIL ovat rekisteröityjä tavaramerkkejä). SIOPLAS -menetelmässä peruspolymeeri kuumennetaan tyydyttämättömän silaanin kanssa oksastusinitiaattorin läsnäollessa ja tuote puserretaan ja pelletoidaan pelletoidun, silaanioksastetun termoplastisen polymeerin valmistamiseksi. Pelletoitu polymeeri voidaan sitten syöttää silanolikondensaatiokatalysaattorin kanssa lämpömuokkausprosessiin muovattujen tuotteitten valmistamiseksi. Nämä muovatut tuotteet verkkoutetaan sitten altistamalla ne vedelle tai höyrylle. MONOSIL

20 -menetelmässä peruspolymeeri, tyydyttämätön silaani, oksastuskatalysaattori ja silanolikondensaatiokatalysaattori syötetään samanaikaisesti erityiseen pusertimeen, jossa oksastuminen tapahtuu "in situ" ja verkkoutuvat tuotteet, esim. kaapeli tai putki puserretaan välittömästi.

25 Nämä tuotteet voivat olla höyrylle tai vedelle altistuksen verkkouttavat silanolikondensaatiokatalysaattorin vaikutuksessa.

30

Muihin tunnettuihin menetelmiin hydrolysoituvia silaaniryhmiä sisältävien polymeerimateriaalien muodostamiseksi kuuluvat "transesteröinti"menetelmät, joissa kopo-

35

lymeeri, jolla on vaihtokelpoisia funktioita, kuten alkoksiryhmiä (kuten etyleeni/etyyliakrylaattikopolymeerissä) tai karboksylaattiryhmiä (kuten etyleeni/vinyyliasetaatikopolymeerissä) käsitellään sopivalla silaaniyhdisteellä erityisen esterinvaihtokatalysaattorin läsnäollessa.

Tässä menetelmässä, esimerkiksi etyleeni/alkyyli(met)akrylaattikopolymeerissä läsnäolevat alkoksiryhmät voidaan "esterinvaihtaa" tai korvata silaanisubstituentilla, jossa on hydrolysoituvia ryhmiä, saattamalla kopolymeeri reagoimaan sopivan silaaniyhdisteen kanssa katalysaattorin läsnäollessa (esimerkiksi titaanitetraiso-propylaatti). Esimerkkejä sopivista silaaniyhdisteistä ovat asetoksipropyyli-trimetoksisilaani, asetoksipropyyli-trietoksisilaani, metakryylioksipropyyli-trimetoksisilaani, akryylioksipropyyli-trimetoksisilaani, metakryylioksi-propyyli-trietoksisilaani ja akryylioksi-propyyli-trietoksisilaani. Toisessa transesteröintimenetelmän esimerkissä etyleeni/vinyyliasetaatikopolymeeri voidaan saattaa reagoimaan sopivan silaaniyhdisteen kanssa, jossa on hydrolysoituvia ryhmiä, ja esteröityjä karboksyylihapporyhmiä, jotka vaihtuvat kopolymeerissä oleviin asetaattiryhmiin. Sopiva silaaniyhdiste on 4-/tri(m)etoksisilyyli/butaanikarboksyylihapon (m) etyyliesteri.

Verkkoutuvat orgaaniset polymeerit, joissa on hydrolysoituvia silaaniryhmiä (joihin tämän jälkeen viitataan "silyylipolymeereinä"), voidaan valmistaa muodostamaan suurin valikoima hyödyllisiä kappaleita tavanomaisilla menetelmillä, esimerkiksi puserrus-, ruiskupuristus-, puhallusmuovaus- ja kalvonpuhallusmenetelmillä. Verkkoutusvaihe suoritetaan yleensä kappaleen valmistuksen jälkeen, koska verkkoutettua polymeeriä ei yleensä voida lämpömuokata tyydyttävästi.

Silyylipolymeerien kohtaama ongelma on se, että lämpömuokkaustoimenpiteitten kuluessa polymeerille voi tapahtua ennen aikaista verkkoutumista, joka voi johtaa

vaikkeuksiin valmistettaessa kappaleita polymeeristä tai fysikaalisilta ja mekaanisilta ominaisuuksiltaan kelvottomien kappaleitten tuotantoon. Ongelma on erityisen vakava puserretun johtimen ja kaapelin eristeen tuotannossa, jossa on tärkeää tuottaa puserrettu eristekerros, jolla ei esiinny pinnan karkeutta. Johtimen tai kaapelin eriste, jolla on suhteellisen karkea pinta, voi kärsiä mekaanisesta vaihingoittumisesta (esimerkiksi repeämistä ja nyppyyntymisestä), joka johtaa eristeen pettämiseen. Karkeus voi myös johtaa sähköisiin jännityksiin ja eristeen murtumiseen suurempijännitteisissä käyttökohteissa.

Eräs menetelmä, jota GB-A-1357549 ehdottaa ennenaikaisen verkkoutuksen vähentämiseksi, on muovata tai pusertaa kappaleita silyylipolymeereistä ilman silanolikondensaatiokatalyysaattoria ja sitten saattaa tuotettu kappale kosketukseen tinakarboksylaatin vesidispersioon tai liuoksen kanssa verkkoutumisen aikaansaamiseksi, kuitenkin monissa käyttökohteissa on edullista sisällyttää silanolikondensaatiokatalyysaattori polymeerikoostumuksen komponentiksi, koska tämä johtaa yleensä suurempiin verkkoutumisnopeuksiin ja monimutkaisempaan verkkoutumiseen, erityisesti kappaleissa, joilla on paksu poikkileikkaus.

Esillä olevan keksinnön kohteena on tuottaa verkkoutuva silyylipolymeerikoostumus, jolla on vähentynyt taipumus verkkoutua ennenaikaisesti valmistettaessa niistä kappaleita.

Tämän mukaisesti keksinnön yksi näkökulma antaa käytettäväksi koostumuksen, joka pystyy verkkoutumaan veden vaikutuksesta, joka käsittää

A) silyylipolymeeriä,
B) aromaattista esteriä ja
C) organometallista silanolikondensaatiokatalyysaattoria.

Esillä olevan keksinnön koostumuksessa käytetty silyylipolymeeri on sopivasti mikä tahansa orgaaninen

polymeeri, joka käsittää hydrolysoituvia silaaniryhmiä, jotka ovat veden vaikutuksesta verkkoutuvia silanolikondensaatiokatalysaattorin läsnäollessa. Edullisesti silyylipolymeeri on etyleenipolymeeri, joka sisältää hydrolysoituvia silaaniryhmiä. Tällaiset etyleenipolymeerit voivat käsittää enintään 30 paino-% muita kuin silaanimonomeeriyksiköitä. Edullisesti kuitenkin etyleenipolymeeri käsittää alle 10 paino-% tällaisia muita monomeerejä. Edullisimmin silyylipolymeeri on vain etyleeniyksiköitten ja silaaniyksiköitten kopolymeeri. Esimerkkejä sopivista silyylipolymeereistä ja viitteitä niiden valmistusmenetelmistä on kuvattu yllä. Edullisia silyylipolymeerejä ovat ne, jotka on valmistettu kopolymeroimalla etyleeniä ja tyydyttämätöntä silaaniyhdistettä, jossa on yksi tai useampia hydrolysoituvia ryhmiä edullisesti vapaa radikaali-initiaattorin läsnäollessa ja vapaavalintaisesti yhdessä yhden tai useamman muun sen kanssa kopolymeroituvan monomeerin kanssa, tai ne, jotka on valmistettu oksastuskopolymeroimalla tyydyttämätöntä silaania peruspolymeeriin oksastusinitiaattorin läsnäollessa. Erityisen edullisia silyylipolymeerejä ovat ne, jotka on valmistettu kopolymeroimalla etyleeniä ja tyydyttämätöntä silaaniyhdistettä, jossa on yksi tai useampia hydrolysoituvia ryhmiä, vapaavalintaisesti yhdessä tai yhden tai useamman muun tyydyttämättömän yhdisteen kanssa lämpötilassa 150-400°C ja paineessa 1000-4000 baaria vapaa radikaali polymeraatioinitiaattorin läsnäollessa.

Tällaisissa prosesseissa käytetty tyydyttämätön silaaniyhdiste on edullisesti yhdiste yleiseltä kaavaltaan $XSiX_n^1Y_{3-n}$, jossa X tarkoittaa etyleenisesti tyydyttämätöntä hiilivety- tai hiilivetyoksiirymää; X^1 tarkoittaa alifaattista tyydytettyä hiilivetyryhmää; Y tarkoittaa hydrolysoituvaa orgaanista ryhmää; ja n tarkoittaa nollaa, 1 tai 2. X voi olla esimerkiksi vinyyli-,

allyyli-, isopropenylyli-, butenylyli-, sykloheksenylyli-,
 tai gamma-metakryylioksi-propyyli-ryhmä. Y voi olla esi-
 merkiksi metoksi-, etoksi-, formylyloksi-, asetoksi-,
 propionylyloksi-, alkylyliamino- tai arylyliaminoryhmä.
 5 X¹ voi olla esimerkiksi metyyli-, etyyli-, propyyli-,
 heksyyli-, oktyyli-, dekyyli- tai fenyyli-ryhmä. X on
 edullisesti vinylyli-ryhmä, Y on edullisesti metoksi-, etok-
 si- tai asetoksi-ryhmä. Edullisia tyydyttämättömiä silaa-
 niyhdisteitä ovat vinylyltrimetoksisilaani, vinylyltri-
 10 etoksisilaani ja vinylyltri-asetoksisilaani.

Silylylipolymeeri sisältää sopivasti 0,1 - 10 pai-
 no-%, edullisesti 0,5 - 5 paino-%, edullisemmin 0,7 - 2
 paino-% kopolymeroituja tai oksastettuja tyydyttämättö-
 män silaaninyhdisteen yksiköitä (laskettuna silylylipoly-
 15 meeristä).

Esillä olevassa keksinnössä käytetty aromaattinen
 esteri on edullisesti yksi tai useampi, joka on valittu
 hiilivetyestereistä, esimerkiksi aromaattisten karboksyy-
 lihappojen alkylyli-, aralkyyli- tai alkarylyli-estereistä.
 20 Sopiviin aromaattisiin karboksyylihapoihin kuuluvat
 esimerkiksi mono-, di- ja trikarboksyylihapot. Aromaattis-
 ten di- ja trikarboksyylihapojen esterit ovat edulli-
 set. Esimerkkejä aromaattisten happojen estereissä läsnä
 olevasta happofunktioista ovat ftaalihappo (bentseeni-1,2-
 25 dikarboksyylihappo), isoftaalihappo (bentseeni-1,3-dikar-
 boksyylihappo), tereftaalihappo (bentseeni-1,4-dikarbok-
 syylihappo) ja trimellititiinihappo (bentseeni-1,2,4-tri-
 karboksyylihappo). Hiilivetyesterin hiilivetyfunktio
 on edullisesti alkylyli-, alkarylyli-, aralkyyli- tai aryly-
 30 li-ryhmä, joka sisältää 1-30, edullisesti 4-16 hiiliato-
 mia. Kun hiilivetyfunktio on alkylyli-ryhmä, se voi olla
 lineaarinen tai haarautunut. Esimerkkejä sopivista hii-
 livetyryhmistä ovat alkylyli-ryhmät, kuten metyyli-, etyy-
 li-, n-propyyli-, isopropyyli-, n-butylyli-, tert-butylyli-,
 35 n-arylyli-, n-heksyyli-, n-oktyyli-, 2-etyyliheksyyli-,
 n-dekyyli-, laurylyli-, stearylyli-, palmitylyli-, oleylyli-,

seryyli- ja myrisyyliryhmät, alkyyli-aryyli-sekaryhmät, esimerkiksi etyyli-fenyli-, bentsyyli- ja tolyyli-, ja aromaattiset ryhmät, esimerkiksi fenyyli- ja naftyyli-ryhmät. Kun aromaattisessa esterissä on useampi kuin yksi hiilivetyfunktio, ne voivat olla samat tai erilaiset. Esimerkiksi aromaattinen esteri voidaan valmistaa saattamalla di- tai tri-karboksyylihappo, esim. ftaalihappo, reagoimaan yhdessä alifaattisen alkoholiseoksen kanssa esim. C₄, C₆ ja C₈ alkoholien kanssa. Esimerkkejä sopivista estereistä ovat di-n-butyyliftalaatti, dioktyyliftalaatti, di(2-etyyliheksyyli)ftalaatti, dibentsyyli-ftalaatti, distearyyliftalaatti, trioktyylitrimellitaa-tti ja tri(2-etyyliheksyyli)trimellitaa-tti. Di(2-etyyliheksyyli)ftalaatti ja tri-(2-etyyliheksyyli)trimellitaa-tti ovat edulliset. Aromaattisen esterin kiehumispiste on edullisesti 500 Pa paineessa vähintään 200°C, edullisemmin ainakin 220°C. Se on edullisesti neste 20°C:ssa tai alle. Aromaattisen esterin viskositeetti on edullisesti alle 300 mPa.s 20°C:ssa ja alle 15 mPa.s 100°C:ssa. Aromaattisen esterin ja silanolikondensaatiokatalysaattorin määrien moolisuhde on sopivasti alueella 10:1 - 1:3, edullisesti alueella 6:1 - 1:2, edullisimmin 6:1 - 3:1. Erityiset aromaattisen esterin yhdistelmät muitten komponenttien kanssa, jotka muodostavat käyttökelpoisia "prekursoreita" esillä olevan keksinnön koostumukselle, voivat käsittää esimerkiksi:

1. Esterin seoksen silanolikondensaatiokatalysaattorin kanssa.
2. Esterin seoksen hydrolysoituvan tyydyttämättömän silaaniyhdisteen peroksidioksastusinitiaattorin ja silanolikondensaatiokatalysaattorin kanssa.
3. Perusseoksen, joka käsittää aromaattisen esterin, silanolikondensaatiokatalysaattorin ja sopivan polymeerikantajan, esimerkiksi LD polyeteenin. Tällainen perusseos voi vapaavalintaisesti sisältää muita aineosia,

esimerkiksi hapetuksenestoainetta tai menetelmästabilisaattoreita ja vastaavia.

5 Prekursoria 1) voidaan käyttää esimerkiksi esterin ja silanolikondensaatiokatalysaattorin suoraan lisäämiseen etyleeni/tyydyttämätön silaanikopolymeeriin tai polyetyleenin tyydyttämättömällä silaanilla oksastettuun polymeeriin sulamenetelmän aikana. Prekursoria 2) voidaan käyttää esimerkiksi polyetyleenin/tyydättämättömän silaanin oksastuspolymeeriin perustuvien verkkoutuvien kappa-

10 leitten suoraan tuottamiseen käyttämällä esimerkiksi pusserruslaitetta tyyppiä, joka kuvataan julkaisussa GB-A-1526398 (BICC Limited ja Etablissements Maillefer SA).

 Mitä tahansa alalla silyylipolymeerien verkkouttamiseen tunnettuja organometallisia silanolikondensaatiokatalysaattoreita voidaan sopivasti käyttää esillä olevassa keksinnössä. Niitä voidaan käyttää tavanomaisesti käytetyissä määrissä. Esimerkkejä sopivista organometallisten silanolikondensaatiokatalysaattoreitten luokista ovat esimerkiksi lyijyn, koboltin, raudan, nikkelin, sinkin ja

15 tinan kompleksit tai karboksylaattit. Erityisiä esimerkkejä silanolikondensaatiokatalysaattoreista ovat dibutyylitina-

20 dilaauraatti, dibutyylitinadiasettaatti, dibutyylitinadioktoatti, tina-asettaatti, tinakaprylaatti, lyijynaftenaatti, sinkkikaprylaatti, kobolttinaftenaatti; tinan karboksylaattit ovat edulliset. Erityisen edullisia silanolikondensaatiokatalysaattoreita ovat dialkyylitinakarboksylaattit, esimerkiksi dibutyylitinadilaauraatti, dibutyylitinadipalmitaatti, dibutyylitinadistearaatti, dioktyylitinadilaauraatti ja dibutyylitinamaleaatti.

25

30 Esillä olevan keksinnön verkkoutuvassa koostumuksessa käytetyn silanolikondensaatiokatalysaattorin määrä on sopivasti alueella 0,0001 - 0,5 moolia, edullisesti alueella 0,0005 - 0,05 moolia hydrolysoituvia silyyliyksiköitä kohti silyylipolymeerissä.

Yleisesti puhuen silanolikondensaatiokatalyysaattorin määrä on alueella 0,01 - 5 paino-%, edullisimmin 0,03 - 0,2 paino-% koostumuksen silyylipolymeerin määrän suhteen.

5 Esillä olevan keksinnön koostumus, joka käsittää silyylipolymeeriä, aromaattista esteriä ja silanolikondensaatiokatalyysaattoria ja/tai mitä tahansa muita koostumuksen aineosia, voidaan valmistaa joukolla erilaisia menetelmiä, joihin kuuluu esimerkiksi aineosien suora
10 sekoitus tai yhdistäminen, perusseostekniikan käyttäminen tai silyylipolymeerin muodostaminen oksastustekniikalla "in situ" aromaattisen esterin läsnäollessa tai suoraan ruiskuttamalla seos, joka käsittää aromaattisen esterin ja silanolikondensaatiokatalyysaattorin, silyylipolymeerisulatteeseen.
15

Koostumus voidaan valmistaa esimerkiksi saattamalla silyylipolymeeri rakeisessa muodossa (esim. jauheena tai pelletteinä) kosketukseen aromaattisen esterin ja organometallisen silanolikondensaatiokatalyysaattorin kanssa sellaisissa olosuhteissa, että aromaattinen esteri ja silanolikondensaatiokatalyysaattori absorboituvat polymeerirakeisiin. Haluttaessa voidaan muita lisäaineita, esimerkiksi hapetukseenestoainetta imeyttää polymeeriin käyttämällä saman tyyppistä "liotus"tekniikkaa. Siten haluttaessa rakeista polymeeriä voidaan lingota aromaattisen esterin, silanolikondensaatiokatalyysaattorin ja hapetukseenestoaineen kanssa, kunnes aineosien absorboituminen on olennaisesti täydellisesti tapahtunut. Absorptionopeutta voidaan haluttaessa lisätä käyttämällä korotettuja lämpötiloja ja/tai voimakasta sekoitusta. Vapaavalintaisesti
20
25
30
absorbenttitäyteainetta, kuten kalkkia, piihappoa tai talkkia, voidaan käyttää katalyysaattorin ja aromaattisen esterin koostumukseen absorboitumisen auttamisessa.

Seuraavassa menetelmässä esillä olevan keksinnön
35 koostumuksen valmistamiseksi aromaattinen esteri ja sila-

nolikondensaatiokatalysaattori ja vapaavalintaisesti mitkä tahansa muut koostumukseen sisältyviksi halutut aineosat voidaan lisätä perusseokseen, komponentteihin, jotka reagoivat keskenään muodostaen silyylipolymeerin "in situ".

5 Siinä tapauksessa, että silyylipolymeeri valmistetaan oksastamalla tyydyttämätön silaani peruspolymeeriin, esimerkiksi LD polyetyleenin, lineaariseen LD polyetyleenin, etyleeni/etyyliakrylaattikopolymeeriin tai etyleeni/vinyyliaasetattikopolymeeriin, aromaattinen esteri ja silanolikondensaatiokatalysaattori voidaan esimerkiksi lisätä peruspolymeeriin ennen oksastusreaktion alkamista tai sen aikana.

15 Esillä olevan keksinnön mukainen verkkoutuva koostumus, joka käsittää silyylipolymeerin, aromaattisen esterin, silanolikondensaatiokatalysaattorin ja vapaavalintaisesti muita aineosia, voidaan esimerkiksi valmistaa suoraa verkkoutuvien valmiitten kappaleitten muodossa pu-
sertamalla peruspolymeeriä, esim. polyetyleenä, yhdessä aromaattisen esterin, aikaisemmin tässä selityksessä kuvatu-
20 tun tyyppisen tyydyttämättömän silaaniyhdisteen, vapaa radikaalikatalysaattorin, s.o. oksastusimitiaattorin (esim. orgaanisen peroksidin) ja silanolikondensaatiokatalysaattorin kanssa. Tätä menetelmää voidaan soveltaa esimerkiksi hyvin tunnettuun MONOSIL (RTM) prosessiin eristetyn
25 johtimen ja kaapelin valmistamiseksi.

Esillä olevan keksinnön koostumus voi sisältää alalla tavanomaisesti käytettyjä lisäaineita. Esimerkkejä tällaisista lisäaineista ovat hapetuksenestoaineet, täyteaineet, metallideaktivaattorit (esim. salisyylialdehydioksiimi tai jokin hydratsiini), voiteluaineet, veden aiheuttaman treeing-ilmion inhibiittorit, vaahdotusaineet, tulenpidätysaineet ja pigmentit. Tämän tyyppiset lisäaineet lisätään tavanomaisesti koostumukseen joko suoraan tai perusseostekniikalla.

Koostumus voidaan myös sekoittaa muihin yhteensopi-
viin polymeerimateriaaleihin, esimerkiksi polyetyleenin,
polypropyleeniin, etyleeni/etyyliakrylaattikopolymeeriin
ja etyleeni/1-olefiinikopolymeeriin (esim. LLPDE).

5 Esillä olevan keksinnön koostumusta voidaan käyt-
tää verkkoutettujen tuotteitten valmistukseen käyttämällä
tavanomaisista silyylipolymeereistä tehtyjen tuotteitten
valmistuksesta tunnettua teknologiaa. Esimerkiksi koostu-
mus voidaan käyttää puhallusmuovaus-, ruiskuvalu-, kalvon
10 puhallus-, kalanterointi-, puserus-, rotomuovaus- ja suu-
lakepinnoitustekniikoissa. Koostumus on erityisen edulli-
nen johtimien ja kaapeleitten pinnoituskohteisiin. Suula-
kepinnoituksella esillä olevan keksinnön koostumusta käyt-
tämällä valmistetun johtimen ja kaapelin eristeellä on
15 parantunut pinnan viimeistely.

Esillä olevan keksinnön koostumuksesta valmistetut
kappaleet voidaan helposti verkkouttaa saattamalla ne
nesteeseen, höyryyn tai kostean ilman muodossa olevan veden
vaikutukselle alttiiksi.

20 Keksintöä kuvaavat edelleen seuraavat esimerkit
ja vertailsevat kokeet.

Esimerkki 1

Vertaileva koe A

Valmistettiin koostumukset taulukossa 1 luetelluis-
25 ta aineosista. Silaanikopolymeeri on etyleenin ja vinyyli-
trimetoksisilaanin kopolymeeri, joka sisälsi 1,5 paino-%
kopolymeroituja vinyylitrimetoksisilaaniyksiköitä. Silaa-
nikopolymeerilähtöainetta pellettien muodossa lingottiin
muiden aineosien kanssa kosteuden pois sulkien noin 1/4
30 tunnin ajan ennen seoksen syöttämistä johtimen suulake-
pinnoituslinjaan (Francis Shaw Wire Coating Line) halkai-
sijaltaan 0,7 mm kuparijohtimen pinnoittamiseksi 1 mm pak-
suisella koostumuskerroksella. Puseruksen lämpötilapro-
fiili oli sellainen, että polymeerisulatteen lämpötila
35 sen lähtiessä suulakkeesta oli noin 195°C. 100 mm pituuk-

sille esimerkin 1 ja vertailevan kokeen A pursotetta suoritettiin eri pintageelien arviointi koskettelemalla. Taulukosta 1 voidaan nähdä, että dioktyyliftalaatin käyttö tuotti merkittävän puutteellisten pintageelien määrän vähenemisen pinnoitetussa eristeessä.

Taulukko 1

Aineosa	Paino-osia	
	Esimerkki 1	Vertaileva koe A
Silaani-kopolymeri	99,6	99,9
DBTDL	0,1	0,1
DOP	0,3	ei lainkaan
Geelejä/- 100 metriä	12	yli 500

Huomautuksia taulukkoon

DBTDL on dibutyylitinadilauraatti (jota käytetään silanolikondensaatiokatalysaattorina). DOP on dioktyyliftalaatti, jota myydään kauppanimellä Bisoflex DOP BP Chemicals Ltd (Bisoflex on tavaramerkki). DOP:n viskositeetti on 20°C:ssa 78 mPa.s ja 100°C:ssa 3,8 mPa.s ja kiehumispiste 500 Pa:ssa 220°C.

Esimerkki 2

Vertaileva koe B

Valmistettiin koostumukset kuten esimerkissä 1 käyttämällä taulukossa 2 luetteloituja aineosia. Tankopuserukset suoritettiin laboratoriopuserimella (Brabender). Polymeerin lämpötila suulakkeen ulostulossa oli 225°C.

Taulukko 2

5	Aineosa	Paino-osia	
		Esimerkki 2	Vertaileva koe B
10	Silaanikopoly- meeri	99,6	99,9
	DBTDL	0,1	0,1
	TOT	0,3	ei lainkaan
15	Geelejä/5 m	alle 1	yli 200

Huomautuksia taulukkoon 2

20 TOT on trioktyylitrimellitaaatti, jota BP Chemicals myy kaupanimeillä BISOFLEX TOT. (Bisoflex on tavaramerkki). TOT:in viskositeetti 20°C:ssa on 300 mPa.s ja 100°C:ssa 9,8 mPa.s ja kiehumispiste 220 Pa:ssa 221°C.

Esimerkit 3-10

Vertailevat kokeet C, D ja E

25 Dibutyylitinadilauraattia ja dioktyyliftalaattia sekoitettiin keskenään eri määrissä tuottamaan sarjan eri moolisuhteisia seoksia. Kunkin seoksen kosteuspitoisuus määritettiin käyttämällä Mitsubishi CA-02 kosteusmittaria. Sitten seokset suljettiin ilmatiiviisiin ampulleihin ilma-
30 kehän veden enemmän absorboitumisen estämiseksi.

Seokset lisättiin saman silaanikopolymerin 100 g:n näytteisiin, kuin käytettiin esimerkissä 1, riittävässä määrin siten, että jokainen verkkoutuvista silyylipolymerikoostumuksista sisälsi 0,1 paino-osaa silanolikondensaatiokatalysaattoria sataa paino-osaa silaanikopolymeriä kohti. Kukin verkkoutuva koostumus sekoitettiin perus-
35

teellisesti tulpitussa kolvissa käyttämällä Microid kolvinravistinta ja puserrettiin sitten käyttämällä 18:1, 1,0 tuuman (25,4 mm) Brabender-puserrinta, joka oli varustettu 3:1 vakiopuristussuhteiselle "polyetylenei"ruuvilla ja 0,25 tuuman (1,016 mm) tankosuulakkeella. Puser-
5 timen rumpulämpötilat asetettiin 140°C:ksi, 160°C:ksi ja 180°C:ksi syöttökartiolta suulakkeeseen. Suulake itse pidettiin 220°C:ssa. Ruuvin nopeus oli 30 r/min, joka antoi viipymisajaksi noin 3,5 minuuttia. Pursote jäähdytet-
10 tiin nopeasti antamalla kylmän ilman puhaltaa sen yli. Vetoyksikköä käytettiin ylläpitämään tankopursotteella olennaisesti vakiolämpimittaa. Kunkin verkkoutuvan silyylipolymeerikoostumuksen välillä puserrin huuhdeltiin lisäaineettomalla LD polyetyleenillä, kunnes pursottees-
15 sa ei havaittu geelejä. LD polyetyleenin sulaindeksi oli 0,9 dg/min ja tiheys 926 kg/m³.

Puserrusolosuhteet valittiin korostamaan esikovettamisvaikutusta siten, että aromaattisen esterin suotuisaa vaikutusta voitiin helpommin arvostaa. 48 tuntia verkkoutuvien silyylipolymeerikoostumusten pusertamisen jäl-
20 keen näytteistä analysoitiin geelipitoisuus. Geelipitoisuus määritettiin käyttämällä ASTM D 2765:lle perustuvaa koemenetelmää käyttämällä ksyleenin sekoitettuja isomeerejä, joiden kiehumispiste oli 140°C. Tämä tuotti mi-
25 tan sekä puserruksen aikana että seuraavina 48 tuntina tapahtuneen verkkoutumisen määrälle; sellaisenaan se voidaan tulkita viitteeksi koostumuksen taipumuksesta kovet-
tua ympäröivissä olosuhteissa, s.o. normaali-ilmanpaineessa, suunnilleen 20°C:ssa ja suhteellisessa kosteudessa
30 60-75 %. Kunkin verkkoutuvan koostumuksen pinnan koskettamalla arvioinninperusteella valittiin karkeudeltaan keskimääräinen edustava näyte ja tehtiin sille pinnan karkeuden mitta-
my Rank Taylor Hobson (Talysurf on tavaramerkki).
35 Talysurf 4:n muotoilu perustuu hyväksi havaittuihin peri-

aatteisiin ja noudattaa British Standardia 1134:1961. Talysurf-laite käyttää hyväkseen teräväkärkistä piirrintä pinnan epätasaisuuksien profiilin jäljittämiseen. Tasainen kenkä tai kelkka antaa perustason. Vartta, joka kantai piirrintä ja kenkää tai kelkkaa, kuljetettiin poikittain pursotteen pinnan yli 90 mm vaakasuoran etäisyyden verran. Käyttämällä muuntajaa piirtimen liikkeet ylös ja alas kengän tai kelkan suhteen muutettiin vastaaviksi muutoksiksi sähköjännitteessä, jotka vahvistettiin ja käytettiin graafisen tallentimen ohjaukseen, joka tuotti graafisen esityksen pursotteen pinnan profiilista. Tietokonetta käytettiin laskemaan pinnan karkeusarvo, joka on profiilin graafisen esityksen pituus, mikrometreissä, jaetuna piirtimen poikittain ylittämän pinnan vaakasuoralla pituudella millimetreissä, s.o. 90 mm.

Kunkin puserretun verkkoutuvan silyylipolymeeri-koostumuksen pinnan karkeusarvo annetaan taulukossa 3. Vertailuksi tulokset annetaan myös pelkälle silaanikopolymeerille (vertaileva koe C) ja silaanikopolymeerille, joka sisältää 0,1 paino-% dibutyylitinadilauraattia, mutta ei aromaattista esteriä (vertailevat kokeet D ja E).

Vertailevat kokeet C, D ja E osoittavat selvästi silanolikondensaatiokatalysaattorin vaikutuksen pursotteen pinnan karkeuteen. Esimerkit 3-9 näyttävät, että tätä pinnan karkeutta voidaan huomattavasti pienentää käyttämällä mukana dioktyyliftalaattia. Paras tulos saatiin dibutyylitinadilauraatin ja aromaattisen esterin suhteella 1:4. Dioktyyliftalaatin läsnäolo ei merkittävästi vaikuttanut geelipitoisuuteen 48 tunnin kuluttua. Vertailevassa kokeessa D ja esimerkeissä 3-9 käytetyn dibutyylitinadilauraatin vesipitoisuus oli suhteellisen suuri, s.o. 4700 ppm. Vertailevassa kokeessa E ja esimerkissä 10 käytettiin dibutyylitinadilauraattia, jonka vesipitoisuus oli pienempi, s.o. 1000 ppm. Esimerkki 10 näyttää vielä pinnan karkeuden vähenemistä verrattuna vertaile-

vaan kokeeseen E. Esimerkin 10 ja vertailevan kokeen E geelipitoisuudet 48 tunnin kuluttua eivät olleesti erilaiset verrattuina esimerkkien 3-10 ja vertailevan kokeen D tuloksiin.

5

Taulukko 3

	Esimerkki- vertaile- vasta ko- keesta	Dibutyyli- dilauraatin ja aromaattisen esterin moo- lisuhde	Dibutyyli- nadi- lauraatin ja aro- maattisen esterin seoksen kosteus- pitoisuus (ppm)	Geelipitoi- suus 48 h kuluttua (%)	Pinnan karkeus
10	C	-	-	0,2	9,26
	D	-	4700	37,7	71,95
	3	1:1	2900	38,4	51,84
15	4	1:2	2200	38,3	46,67
	5	1:3	2100	39,5	35,72
	6	1:4	1600	44,2	20,87
	8	1:6	1300	42,2	38,14
	9	1:8	-	41,9	32,70
20	E	-	1000	44,2	45,14
	10	1:4	600	40,3	30,36

Esimerkit 11-16

25 Lisää verkkoutuvia silyylipolymeerikoostumuksia valmistettiin, puserrettiin ja testattiin esimerkeissä 3-10 kuvastusta paitsi, että käytetty aromaattinen esteri oli joko A) trioktyylitrimellitaatti tai B) stabiloitu n-oktanolin ja n-dekanolin trimellitaatti.

30 Puserrettujen koostumusten pinnan karkeusarvot annetaan taulukossa 4. Kuten dioktyylitrialaatilla, dibutyyli-
nadi-
lauraatin optimi moolisuhde aromaattiseen esteriin oli 1:4.

Taulukko 4

5	Esi- merkki	Aro- maatti- nen es- teri	Dibutyyli- dilauraatin ja aromaattisen esterin mooli- suhde	Dibutyyli- dilauraatin ja aromaattisen esterin seoksen kosteus- pitoisuus (ppm)	Geeli- pitoi- suus 48 h kulut- tua (%)	Pinnan kar- keus
10	11	TOT ¹	1:2	900	35,5	47,25
	12	TOT	1:4	700	33,0	17,15
	13	TOT	1:6	600	26,6	54,59
	14	T810T ²	1:2	700	28,2	48,35
	15	T810T	1:4	600	0,7	63,31 ³
15	16	T810T	1:6	500	10,3	22,37

- 1) TOT on trioktyylitrimellitaatti
- 2) T810T on stabiloitu n-oktanolin ja n-dekanolin trimellitaatti, jonka viskositeetti on 126 mPa.s ja 100°C:ssa 8,0 mPa.s ja kiehumispiste 20 Pa:ssa 248°C.
- 3) Seuraavien tästä koostumuksesta valmistettujen näytteitten pinnan karkeusarvot olivat kaikki alueella 20,27 - 32,76.

Patenttivaatimukset

1. Veden vaikutuksesta silloittumaan pystyvä koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää A) silyylipolymeeriä, B) aromaattista esterinä ja C) organometal-
5 liista silanolikondensaatiokatalysaattoria, jolloin aromaattisen esterin ja silanolikondensaatiokatalysaattorin määrien moolisuhde on alueella 10:1 - 1:3.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että aromaattinen esteri on mono-, di- tai trikarboksyylihapon hiilivetyesteri.
10

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että aromaattinen esteri on karboksyylihapon hiilivetyesteri, joka karboksyylihappona on valittu
15 joukosta, jonka muodostavat ftaalihappona, isoftaalihappona, tereftaalihappona ja trimellititiinihappona.

4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että jokainen mono-, di- tai trikarboksyylihapon hiilivetyesterin hiilivetyfunktio on al-
20 kyyli-, alkaryyli-, aralkyyli- tai aryyli-ryhmä, jossa on 1 - 30 hiiliatomia.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että esterin jokaisessa hiilivetyfunktiossa on 4 - 16 hiiliatomia.
25

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 5 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että aromaattisen esterin kiehumispiste paineessa 500 Pa on vähintään 200 °C.

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että aromaattisen esterin viskositeetti on alle 300 mPa.s 20 °C:ssa ja alle
30 15 mPa.s 100 °C:ssa.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että aromaattinen esteri valitaan joukosta, jonka muodostavat di-n-butyyli- tai di-n-oktyyli-
35 talaatti, dibentsyyli- tai distearyyli- talaatti ja tri-n-oktyylitrimellititaatti.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että aromaattinen esteri on di(2-etyyliheksyyli)ftalaatti tai di(2-etyyli-heksyyli)trimellitaaatti.

5 10. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 9 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että aromaattisen esterin ja silanolikondensaatiokatalysaattorin määrien moolisuhde on alueella 6:1 - 1:2.

10 11. Menetelmä silloitetun tuotteen valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää silyylipolymeeriä ja silanolikondensaatiokatalysaattoria käsittävän koostumuksen lämpömuokkauksen ja sen jälkeen silloituksen veden vaikutuksesta, t u n n e t t u siitä, että aromaattinen esteri lisätään koostumukseen ennen lämpömuokkausta.

15 12. Tuote, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu patenttivaatimuksen 11 mukaisella menetelmällä.

 13. Johtimen tai kaapelin eriste, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu patenttivaatimuksen 11 mukaisella menetelmällä.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

H 861250 (COB L 83/06)

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI P 73236 (COB L 83/04)

CH

DE H 2345974 (COB g 47/04)

DK

FR

GB

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Eskeli Kerntinen

Allekirjoitus